

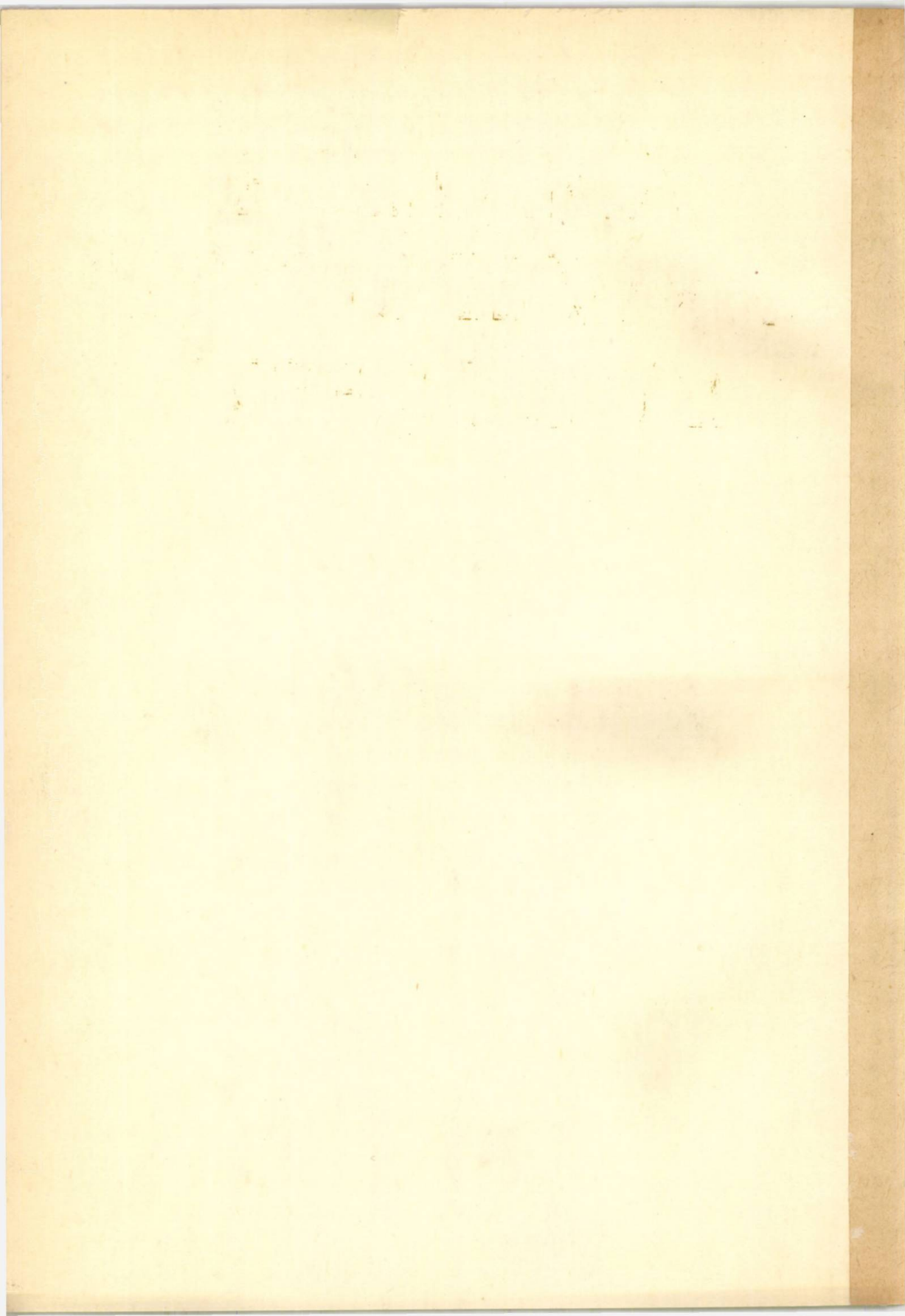
F-2143

OF 1877

ANALELE UNIVERSITATII BUCURESTI

CHIMIE

ANUL XIX — Nr. 1 — 1970



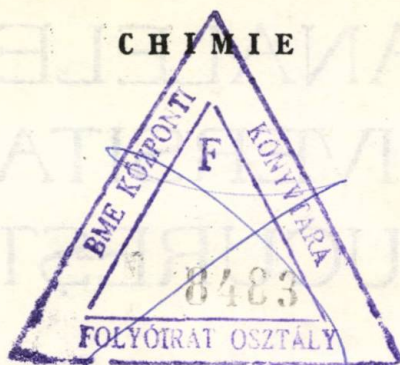
ANALELE UNIVERSITĂȚII BUCUREȘTI

1989



CHIMIE

Anul XIX — Nr. I — 1970



COMITETUL DE REDACȚIE

Redactor responsabil: Prof. dr. docent *Petre Spacu*, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România

Membri: Acad. prof. *Ilie C. Murgulescu*; prof. dr. *Alexe Popescu*; prof. dr. docent *Ion V. Nicolescu*; prof. dr. docent *Grigore Popa*; prof. dr. *N. Bărbulescu*

Secretar: Prof. dr. *Constanța Gheorghiu*



REDACȚIA
ANALELE UNIVERSITĂȚII BUCUREȘTI
B-dul Gh. Gheorghiu-Dej nr. 64
Telefon 160187/5

S U M A R

	Pag.
M. STAN, F. ZĂLARU și N. POPA: Contribuții la studiul iodobismuților. Influența raportului molar și al naturii solventului asupra compoziției unor iodobismuți de amoniu cuaternar	9
G. VASILIU și C. VLĂDESCU: Acțiunea pentasulfurii de fosfor asupra dibenzo-(b, e) — Tiepin — 11 — onelor	21
Gr. POPA, C. LAZĂR și N. CIOCAN: Studiul spectrofotometric al reacției osmiului cu glucide	25
D. NEGOIU și A. KRIZA: Derivați ai esterilor acidului ortotitanic cu baze Schiff	31
Gr. POPA și V. MAGEARU: Studiul formării combinațiilor complexe ale unor metale bivalente cu isopropilamina, în soluție apoasă.....	45
D. ZĂVOIANU, F. COCU și D. POP: Cercetări asupra hidrazinei amidelor. Hidroliza alcalină a unor amide secundare derivate de la 2,5-dimetil fenilacetamidă	53
D. FĂTU și E. SEGAL: Studiul cinetic al descompunerii hidrolizei deasupra filamentelor de fier	61
V. CROITORU și V. RUSU: Determinarea spectrofotometrică a paladiului din aliaje, folosind ca reactivi cromocitromina BH și cromolan orange	67
M. NEGOIU și P. SPACU: Studiul sintetic și spectroscopic al Cu(1) complex cu tritolifosfina	73
Gr. POPA, D. CRUCERU și C. GREFF: Studii fizice ale compușilor de zirconiu cu derivați azopirazolinici	81
G. VASILIU și N. RĂȘANU: Chimia tioxantonei. Sinteza unor derivați de la 2-aminotioxantona	87
L. PETRE: Obținerea factorului integrant în termodinamică	95
Gr. POPA și D. COSTACHE: Asupra determinării cobaltului prin metoda cinetică	97

	Pag.
D. NEGOIU și I. ȘERBAN-TEODOSESCU: Combinații complexe ale osmiului cu p-tolilarsina	101
A. O. FULEA: Despre orbitalii de frontieră	109
Gr. POPA, C. LAZĂR și C. CRISTESCU: Contribuții la chimia analitică a osmiului și ruteniului	115
D. ZĂVOIANU, E. CAVADIA și C. FULEA: Cercetări asupra hidrolizei tiaomidelor. Hidroliza alcalină a unor amide, nitrili și tioamide aromatice.....	121
Gr. POPA, V. DUMITRESCU și Ș. MOLDOVEANU: Analiza spectrografică a unor zguri metalice feroase	129
Gr. POPA și D. CRUCERU: Studii fizice ale compușilor de zirconiu cu derivați azopirazonici	135
O. MAIOR și D. BACIU: Chimia fenoxatiinei. Sinteza 2-metil -3-amino-fenoxatiinei și 2-metil-3-aminofenoxatiniil-10, 10-dioxidului	139
I. PETRE: Observații asupra coeficienților de ecranare Slater.....	143
D. COSTACHE: Prelucrarea statistică a rezultatelor obținute la dozarea cobaltului prin zece metode cinetice	147

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
М. СТАН, Ф. ЗЭЛАРУ и Н. ПОПА: Вклад по химий подобисмутатов. Влияние молярного отношения и природы росворителя на сотов некоторых подобисмутаты куатернарного аммиака.	9
Г. ВАСИЛИУ и К. ВЛЭДЕСКУ: Действия пятиявалентна фосфористая сера над дибензо (в, е)-тиеринов 11 ОН	23
Г. ПОПА, К. ЛАЗЭР и Н. ЧЬОКАН: Спектрофотометрические изучение реакции осмия с гликоколом	27
Д. НЕГОЮ и А. КРИЗА: Производные ортотитанаты с основаниями Шиффа	43
Г. ПОПА и В. МАДЖЯРУ: Узучение образования комплексных соединениях бивалентных металлах с изопропил — амину в водных растворах ..	45
Д. ЗЭВОЯНУ, Ф. КОКУ и Д. ПОП: Исследования гидролизы амидов	53
Д. ФЭТУ и Е. СЕГАЛ: Кинетические изучение разложения гидразина на железных нитях	61
В. КРОИТОРУ и В. РУСУ: Спектрофотометрические определения Pd (II) из сплавов с реактивами хромочитронина ВН и хромолан оранжевый ..	71
М. НЕГОЮ и П. СПАКУ: Синтезы и спектроскопическое исследование соединений Cu (I) с триполилфосфином	73
Г. ПОПА, Д. КРУЧЕРУ и К. ГРЕФФ: Спектрофотометрическое изучение реакции Zr (IV) с новым азипиразолоновым производными	85
Г. ВАСИЛИУ и Н. РЭШАНУ: Химия тиоксанта. Синтез некоторых продуктов от 2-аминотиоксанта	87
И. ПЕТРЕ: Вычисление интегрального фактора в термодинамике	96
Г. ПОПА и Д. КОСТАКЕ: Определение кобальта через кинетические методы	100
Д. НЕГОЮ и И. ШЕРБАН—ТЕОДОСЕСКУ: Комплексные соединения осмия с п-толиларсином	108
А. О. ФУЛЬЯ: Об граничных орбиталов	109
Г. ПОПА, К. ЛАЗЭР и К. КРИТЕСКУ: К вопросу об аналитической химии осмия и рутения (VIII)	115

	Стр.
Д. ЗЭВОЯНУ, Е. КАВАДЬЯ и К. ФУЛЬЯ: Структура и реактивность тио-амидов	121
Г. ПОПА, В. ДУМИТРЕСКУ и Ш. МОЛДОВЯНУ: Спектрографический анализ некоторых металлургических шлаков железа	133
Г. ПОПА и Д. КРИЧЕРУ: Изучение термической устойчивости соединений цитконии с азопиразолонowymi производными	138
О. МАЙОР и Д. БАЧУ: Химия феноксантины. Синтез 2-метил-3-амино-феноксантины и 2-метил-3-амино-феноксантина-10,10-диоксида	139
И. ПЕТРЕ: Относительно коэффициентов экранирования Слетера	145
Д. КОСТАКЕ: Разработка результатов статистики	152

SOMMAIRE

	Page
M. STAN, F. ZĂLARU und N. POPA: Der Einfluss des Molverhältnisses und der Art des Lösungsmittel auf die Zusammensetzung von quaternären Ammoniumjodowismutite	9
G. VASILIU et C. VLĂDESCU: L'action de la pentasulphur de phosphor sur la dibenz-(b, e)-thiépine-11-ones	24
Gr. POPA, C. LAZĂR and N. CIOCAN: The Spectrophotometric Study of the Reaction of Osmium with Glycine.....	25
D. NEOGIU and A. KRIZA: Schiff Bases Derivatives of the Orthotitanic Acid Esters	44
Gr. POPA and VASILE MAGEARU: Study in the Formation of Complex Combinations of Some Bivalent Metals against Isopropylamine in Aqueous Solution	45
D. ZĂVOIANU, F. COCU et D. POP: Recherches sur l'hydrolise des amides. L'hydrolise alcaline des amides secondaires dérivées de 2,5-dimethyl phényl-acétamide	59
D. FĂTU et E. SEGAL: Étude cinétique de la décomposition de l'hydrazine sur des filaments de fer.....	61
V. CROITORU et V. RUSU: La détermination spectrophotométrique du Pd (II) des alliages, en utilisant comme réactifs, la cromocitrominne BH et le cromolan orange	72
M. NEOGIU and P. SPACU: Synthetic and Spectroscopic Study of Cu (I) Complexes with Tritolylphosphine	73
Gr. POPA, D. CRUCERU et C. GREFF: Étude spectrophotométrique de la complexation du zirconium par un nouveau dérivé azopyrazolonique	86
G. VASILIU et N. RĂȘANU: La chimie de la thioxanthone. La synthèse de quelques dérivés de la 2-amino-thioxanthone.....	93
I. PETRE: Le calcul direct du facteur intégral an thermodynamique.....	96
Gr. POPA et D. COSTACHE: Sur la détermination du cobalt par la méthode cinétique	100

	Page
D. NEGOIU und I. ȘERBAN-TEODORESCU: Komplexverbindungen des Osmiums mit p-tolylarsin	108
A. O. FULEA: About the Frontier Orbitals.....	109
Gr. POPA, C. LAZĂR and C. CRISTESCU: Contributions to the Analytical Chemistry of Osmium and Ruthenium	115
D. ZĂVOIANU, E. CAVADIA et C. FULEA: La structure et la réactivité des thioamides	127
Gr. POPA, V. DUMITRESCU and Ș. MOLDOVEANU: Spectrographical Analysis of some Ferrous Metallurgical Slags.....	133
Gr. POPA et D. CRUCERU: Étude de la stabilité thermique des composés azopyrazoloniques du zirconium	138
O. MAIOR und D. BACIU: Phenoxanthiin Chemie. Synthese des 2-Methyl-3-amino phenoxathiins und des 2-Methyl-3-aminophenoxathiinyl-10, 10-dioxyde	142
I. PETRE: Sur les coefficients de l'écranation Slater.....	145
D. COSTACHE: Estimation statistique des résultats obtenus à la détermination du cobalt par dix méthodes cinétiques.....	152

DER EINFLUSS DES MOLVERHÄLTNISSES UND DER ART DES LÖSUNGSMITTELS AUF DIE ZUSAMMENSETZUNG VON QUATERNÄREN AMMONIUMJODOWISMUTITE

MARTA STAN, FLORICA ZĂLARU und N. POPA

Vorliegende Arbeit bringt neue Beweise zugunsten des offensichtlichen Einflusses des Lösungsmittels auf die Zusammensetzung der Jodowismutite, die aus dem betreffenden Medium ausscheiden; dieser Einfluß ist größer sogar als der des Molverhältnisses zwischen den Komponenten. Von BiJ_3 und einem quaternären Ammoniumjodid ausgehend, erhielt man je nach den Molverhältnissen und der Art des Lösungsmittels (Aceton, Äthanol oder Acetonitril) die Verbindungen $\text{B} [\text{BiJ}_4]_3$, $\text{B}_3 [\text{Bi}_2\text{J}_4]$ und $[\text{BJ}]_3 [\text{BiJ}_3]_4$, wobei B N-Oktadecyl- β -picolinium bedeutet. Diese bisher noch nicht geschriebenen Verbindungen wurden bestimmt und ihre Eigenschaften festgelegt. Aus den Absorptionsspektren im sichtbaren und im UV-Bereich lassen sich einige Schlüsse über den in Aceton oder vorherrschenden Acetonitrillösung Typ ziehen.

Bekanntlich neigen die Wismuthalogenide dazu, sehr leicht in Komplexverbindungen überzugehen. Die komplexen Wismutjodide weisen eine besondere Beständigkeit, welche auf die größere Polarisierbarkeit des I^- -Ions zurückzuführen ist, auf. In der Fachliteratur sind zahlreiche Jodowismutite vom Typ: $\text{B} [\text{BiJ}_4]_3$, $\text{B}_3 [\text{Bi}_2\text{J}_4]$, $\text{B}_2 [\text{BiJ}_5]$, $[\text{BHJ}]_3$, $[\text{BiJ}_3]_4$, $\text{B}_3 [\text{BiJ}_6]$, wobei B ein einwertiges Kation bedeutet, beschrieben. In zahlreichen Fällen ist B ein organisches Kation. Einige Jodowismutite von diesem Typ haben sowohl in der analytischen Chemie als auch durch ihre physiologischen Eigenschaften eine besondere Bedeutung erlangt. So wird z. B. die Eigenschaft bei $[\text{BiJ}_4]^-$ -Anions mit Alkaloiden schwerlösliche Niederschläge zu bilden, des der Alkaloidbestimmung in Arzneimitteln ausgewertet [1]. Eine BiJ_3 -Lösung in konzentrierter KJ-Lösung ergibt ein Reagensmittel, das für die Vitamin B_1 -Bestimmung geeignet ist. Das 8-Hydroxyochinolin-tetrajodo-wismutit [2] oder α -naphthochinolintetrajodowismutit [3] werden zum Nachweis bzw. zur Bestimmung des Wismuts gebraucht und Chinin-jodowismutit [4] wird als Therapeutikum angewendet.

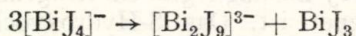
Die Art der komplexen Wismutverbindungen, die aus einem Wismuthalogenid unter der Einwirkung des Halogenid einer organischen Base entstehen, ist größtenteils von deren Molverhältnis, aber auch von der Art des Lösungsmittels, in dem die Reaktion stattfindet, und von der Konzentration der Lösungen bedingt. Die Forschungsergebnisse haben erwiesen, daß

das Lösungsmittel nicht nur bei der Durchführung der Synthese, sondern in manchen Fällen auch beim Umkristallisieren des Produktes [5] eine Rolle spielt. Zweifellos ist die Art des Kations ein weiterer Faktor der für den Typ des entstehenden Jodowismutits entscheidend ist.

Wir verfolgten diese Einflüsse für den Fall der Wechselwirkung zwischen BiJ_3 und N-Oktadecyl- β -picolinium-jodid in organischen Lösungsmitteln. Die Einführung eines voluminösen organischen Kations, wie Oktadecyl- β -picolinium, ermöglicht die Kristallisation des entstandenen Jodowismutitanions aus dem Reaktionsmedium. Als Reaktionsmedium waren Aceton, Äthanol und Acetonitril und das Molverhältnis betrug für $\text{BiJ}_3/\text{J-N-Oktadecyl-}\beta\text{-pic}$ = 1/1, 1/2, 1/3, 2/3 und 4/3, was jeweils den Anionen $[\text{BiJ}_4]^-$, $[\text{BiJ}_5]^{2-}$, $[\text{BiJ}_6]^{3-}$, $[\text{Bi}_2\text{J}_9]^{5-}$ entsprach. Um die Hydrolyse von BiJ_3 mit der Ausscheidung von unlöslichem Oxijodid zu verhüten, kamen nur ganz wasserfreie organische Lösungsmittel zur Anwendung.

In Acetonlösung schieden bei allen erwähnten Molverhältnissen glänzende orangegelbe Kristalle aus, die der Zusammensetzung $[\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NC}_5\text{H}_4\text{CH}_3]_3[\text{Bi}_2\text{J}_9]$ (I) entsprechen. Die Anwendung der Molverhältnisse zwischen den Komponenten von 1/2, 1/3, 2/3 und 4/3 bewirkt, daß die Nonajodowismutitkristalle durch langsame Konzentration der Lösung bereits bei Raumtemperatur auszuscheiden beginnen. Beträgt das Molverhältnis 1/1, so scheidet bei Raumtemperatur nichts aus. Wird konzentriert und auf Eis gekühlt, so scheidet ein erster Teil aus, der derselben Verbindung (I) entspricht. Wird das Filtrat stärker eingeeengt und tiefgeköhlt (Eis-Kochsalz-Mischung), so scheiden rote Kristalle aus, deren Analyse eine Verbindung folgender Zusammensetzung ergibt $[\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{NC}_4\text{H}_4\text{CH}_3][\text{BiJ}_4]$ (II). Dieses Verhalten ließ die Vermutung zu, dass das Tetrajodowismutit aus der Acetonlösung nur dann ausscheidet, wenn in bezug auf N-Oktadecyl- β -picoliniumjodid ein BiJ_3 -Überschuß vorhanden ist. Infolge des Ausscheidens der Verbindung (I) nimmt tatsächlich der Gehalt an BiJ_3 in der Lösung im Vergleich zum N-Oktadecyl- β -picoliniumjodid zu. Der Versuch, eine Synthese bei einem Molverhältnis von 2/1 durchzuführen, ergab nach heftigem Abköhlen eine Verbindung von grellroter Farbe, deren Prozentsatz an Wismut höher ist ($\sim 25\%$). Diese Verbindung haben wir nicht nachgewiesen.

Dadurch, daß bei Raumtemperatur und Molverhältnis 1/1 kein Produkt ausscheidet, kann auf die Möglichkeit geschlossen werden, dass in der Lösung der in Aceton stark lösliche Typ BiJ_4 vorhanden ist und nur durch Abköhlung das weniger lösliche Produkt auskristallisiert, das infolge der Reaktion:



entsteht.

Dafür, daß BiJ_4 in Acetonlösung vorhanden ist, besonders wenn diese konzentriert ist, würde auch die rote Farbe der Lösung sprechen, die beim Erwärmen leuchtender wird. Dieses Verhalten wurde auch von anderen Forschern festgestellt [6].

Die Synthesen, die in wasserfreiem Äthanol durchgeführt wurden, wobei in Molverhältnissen $\text{BiJ}_3/\text{J-N-Oktadecyl-}\beta\text{-pic}$ = 1/2, 1/3, 2/3 gearbeitet

wurde, führten alle zur Entstehung des Typs Bi_2J_9 . Wird im Falle des Molverhältnisses 1/1 eine alkoholische N-Oktadecyl- β -picoliniumjodidlösung zu einer alkoholischen BiJ_3 -Lösung hinzugefügt und dabei stetig gerührt, entsteht eine rote klebrige Masse, die beim Abkühlen hart wird und deren Analyse das Vorhandensein von BiJ_4 bestätigt. Im orangefarbenen Produkt ist der Typ Bi_2J_9 nachgewiesen worden. Wird bei dieser Synthese die BiJ_3 -Lösung in die N-Oktadecyl- β -picoliniumjodidlösung eingeführt, so entstehen nur orangefarbene Kristalle, die der Verbindung (I) entsprechen. Das Molverhältnis 2/1 der beiden Halogenide ergibt in Äthanol ausschließlich den Typ BiJ_4 , worauf das Darstellungsverfahren der Verbindung (II) beruht.

Es wurde ferner der Reaktionsverlauf im Acetonitril verfolgt. Durch die Synthese, die im Molverhältnis 1/1 in sehr konzentrierter Acetonitrillösung stattfindet, entsteht der Typ BiJ_4 . In verdünnter Lösung und gleichem Molverhältnis entsteht der Typ Bi_2J_9 oder eine Mischung der beiden Typen in verschiedenen Verhältnissen. Das N-Oktadecyl- β -picoliniumtetrajodowismutit kann man aus sehr konzentrierten Acetonitrillösungen umkristallisieren, aber aus verdünnter Lösung scheidet das N-Oktadecyl- β -picoliniumnonajodowismutit aus. Das Umkristallisieren des Typs BiJ_4 aus Aceton führt auch zur Ausscheidung des Typs Bi_2J_9 .

Das Molverhältnis 2/1, das in alkoholischem Medium zu Tetrajodowismutit geführt hat, ergibt in Acetonitrillösung eine karminrote Verbindung, die bei der Analyse auf folgende Formel schließen läßt: $[\text{JC}_{18} \text{H}_{37} \text{NC}_5 \text{H}_4 \text{CH}_3]_3 [\text{BiJ}_3]_4$ (III).

Die Verbindung kann aus Acetonitril umkristallisiert werden, ohne ihre Zusammensetzung zu verändern, jedoch nicht aus Aceton, aus dem die Verbindung (I) kristallisiert. In Chloroformlösung fällt aus Verbindung III nach kurzer Zeit bei Raumtemperatur und sogleich bei Erwärmung ein schwarzer BiJ_3 -Niederschlag aus, der in Chloroform unlöslich ist. In der Lösung verbleibt das Tetrajodowismutit. Die Ausfällung des Wismutjodids findet auch bei Erwärmung statt, sobald die Temperatur 65°C erreicht. Dieses Verhalten spricht für das Vorhandensein eines Additionsproduktes zwischen drei Tetrajodowismutitmolekülen und einem Wismutjodidmolekül vom Typ: $3 [\text{N-Oktadecyl-}\beta\text{-pic}] [\text{BiJ}_4] \cdot \text{BiJ}_3$.

Die chemischen Eigenschaften sowie die kristalline Form der neuen Verbindungen sind im Versuchsteil eingetragen. Die Absorptionsspektren im sichtbaren und im UV-Bereich, sind sowohl in Aceton- als auch in Acetonitrillösung aufgenommen worden.

Die Spektren in Aceton der drei Verbindungen $[\text{I-N-Oktadecyl-}\beta\text{-pic}]_3 [\text{BiJ}_3]_4$, $[\text{N-Oktadecyl-}\beta\text{-pic}] [\text{BiJ}_4]$, $[\text{N-Oktadecyl-}\beta\text{-pic}]_3 [\text{Bi}_2\text{J}_9]$ sind in Abb. 1 ersichtlich. Alle weisen ein Absorptionsmaximum im sichtbaren Bereich bei $\lambda = 490 \text{ nm}$ auf und im UV-Bereich eine breite Bande, die zwischen 330 und 350 nm liegt. Bei den letzten beiden Verbindungen erscheint auch ein zweites spitzes Absorptionsmaximum bei $\lambda = 212 \text{ nm}$.

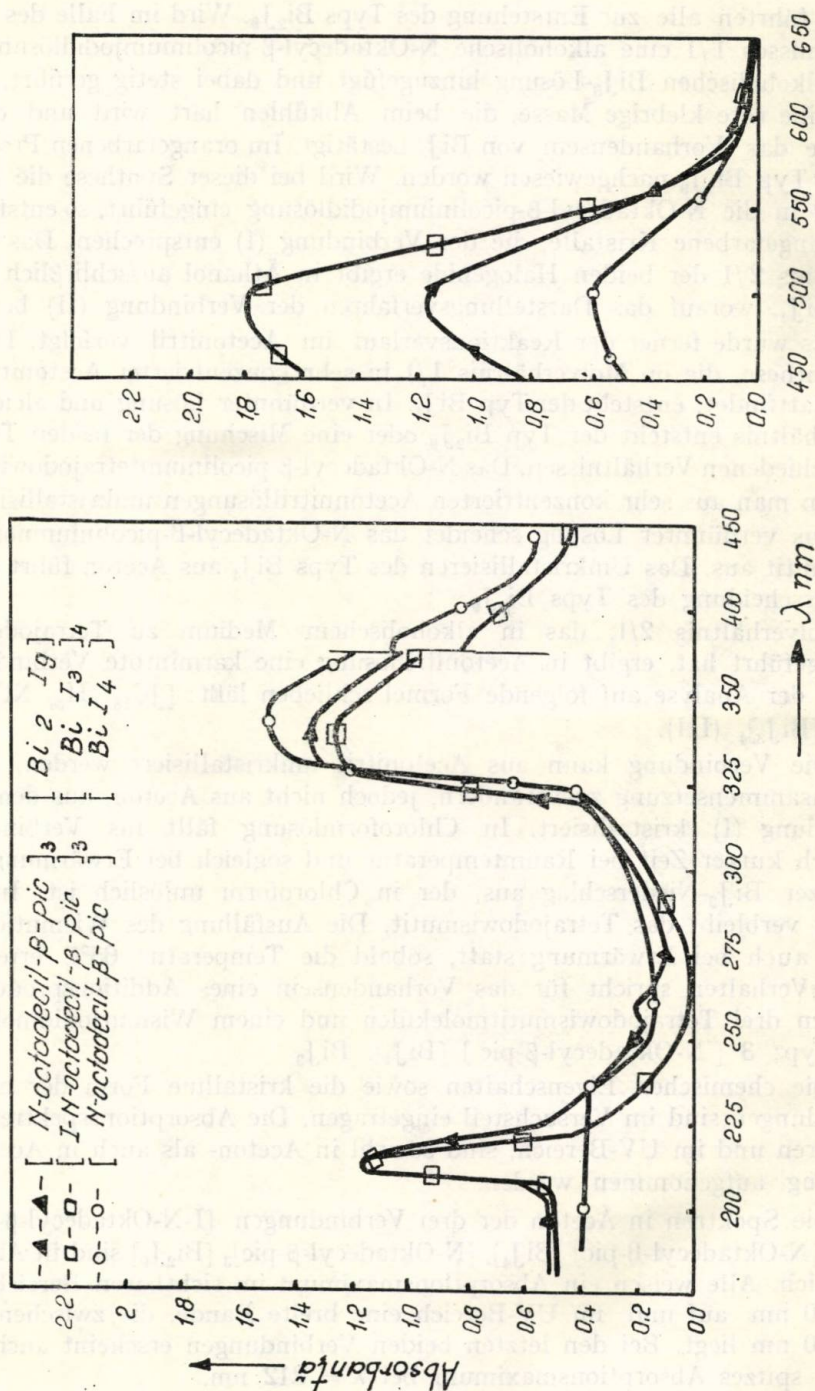
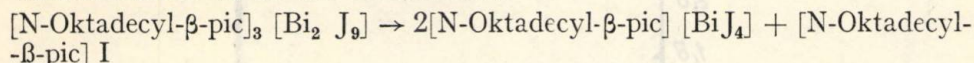


Abb. 1. Absorptionsspektren der N-Oktadecyl-β-picoliniummutediodide in 10⁻⁴-M Acetonlösung.

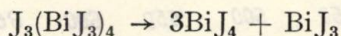
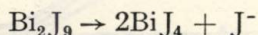
Bemerkenswert ist in erster Reihe, daß das Absorptionsmaximum, das das organische Kation N-Oktadecyl- β -picolinium auszeichnet, bei $\lambda = 264\text{nm}$, und das in den Halogenokomplexverbindungen des Zn, Cd und Hg (II) mit gleichen organischen Basen [7—9] vorkommt, hier nicht mehr aufkommt, was ein Anzeichen dafür wäre, daß in der Acetonlösung diese Verbindungen nicht ionisiert sind. Dieses Verhalten bestätigt die früheren Beobachtungen von Vournazos [6]. Eine Ausnahme ist nur die Verbindung (I), wo das Maximum ausgebildet wird, welches das organische Kation kennzeichnet und wahrscheinlich durch die Dissoziation:



entsteht, die das quaternäre Ammoniumsalz an die Lösung abgibt.

Eine weitere Beobachtung bezieht sich darauf, daß die ersten zwei Banden, die die drei Verbindungen in Acetonlösungen auszeichnen, den Banden aus dem Spektrum entsprechen, das von Eve und Hume [10] in wäßriger Lösung für den Typ BiJ_4 registriert wurde.

Die einzige Ausnahme besteht darin, daß die Lage im sichtbaren Bereich der neu dargestellten Verbindungen nach etwas größeren Wellenlängen verschoben ist, was von dem Typ des Lösungsmittels sowie von der des Kations bewirkt wird. Der Kurvenverlauf läßt darauf schließen, daß in der Acetonlösung alle Verbindungen den Typ BiJ_4 aufweisen und nur im Augenblick der Kristallisation der Typ Bi_2J_9 , der schwerer löslich ist, ausfällt. Diese Voraussetzung fußt auch darauf, daß die Absorptionsintensität im sichtbaren Bereich für die drei in Lösung gleicher Konzentration von 10^{-4}M befindlichen Verbindungen in folgender Reihenfolge zunimmt: $\text{BiJ}_4 < \text{Bi}_2\text{J}_9 < (\text{BiJ}_3)_4 \text{J}_3$, wenn tatsächlich in Aceton die Dissoziationen der Form:



stattfinden, bedeutet das, daß sich die Konzentration des Typs BiJ_4 verdoppelt, bzw. verdreifacht, was einen Zuwachs der Absorptionsintensität bewirkt, der proportional mit dem Konzentrationsanstieg ist, was aus Abb. 1 zu entnehmen ist. Um diese Voraussetzung zu bestätigen, bestimmte man das Spektrum des Tetrajodowismutits in Acetonlösung der Konzentration $2,5 \cdot 10^{-4} \text{M}^4$ (Abb. 2) und beobachtete dabei, daß die Absorptionsintensität gleich ist mit der einer etwa 2,5 mal verdünnten Nonajodowismutillösung.

Das Vorhandensein der beiden intensiven Maxima der Verbindungen (I) und (III), die bei $\lambda = 212 \text{ nm}$ liegen und beim Tetrajodowismutit fehlen, führen neue Beweise auf zugunsten von Dissoziationen der oben aufgezeigten Art, die zum Auftreten von BiJ_3 in der Lösung führen, das — wie aus Abb. 3 ersichtlich — bei dieser Wellenlänge absorbiert, bzw. zum Auftreten des J^- -Ions, das ebenfalls in diesem Bereich absorbiert.

Die Spektren der Verbindungen in Acetonitrillösung (Abb. 4 und 5) haben ein ganz unerwartetes Aussehen. Das Absorptionsmaximum im sichtbaren Bereich, durch das sich alle Jodowismutite auszeichnen [10], tritt

bei den Verbindungen (I) und (II) nicht mehr auf. Hingegen sind eine Reihe von intensiven Banden zu beobachten, die im Wellenlängenbereich zwischen 225–275 nm liegen.

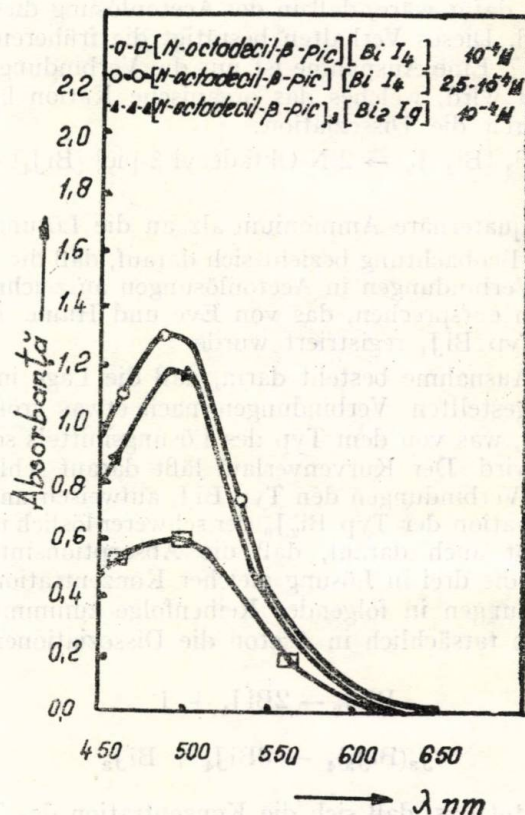


Abb. 2. Vergleich zwischen den Absorptionsspektren im sichtbaren Gebiet der Verbindungen vom Typ BiI₄ und Bi₂I₉ in Acetonlösung.

Nur bei der Verbindung (III) erscheint die Bande aus dem sichtbaren Bereich bei 485 nm, also im Verhältnis zur Lage im Aceton nach etwas geringeren Wellenlängen verschoben und die Intensität der Banden aus dem Bereich zwischen 225 und 275 nm ist viel kleiner.

Dieses Verhalten kann nur dann verstanden werden, wenn die Existenz einer starken Wechselwirkung zwischen Verbindungen und Acetonitril angenommen wird. Diese Wechselwirkung könnte auf das Eindringen des Acetonitrils in die Koordinationssphäre zurückzuführen sein sowie auf das Erscheinen von Banden mit Ladungsübergang. Vergleichsweise wurde auch das BiI₃-Spektrum in Acetonitril (Abb. 3) aufgenommen, bei dem diese Wechselwirkung nicht bemerkbar ist.

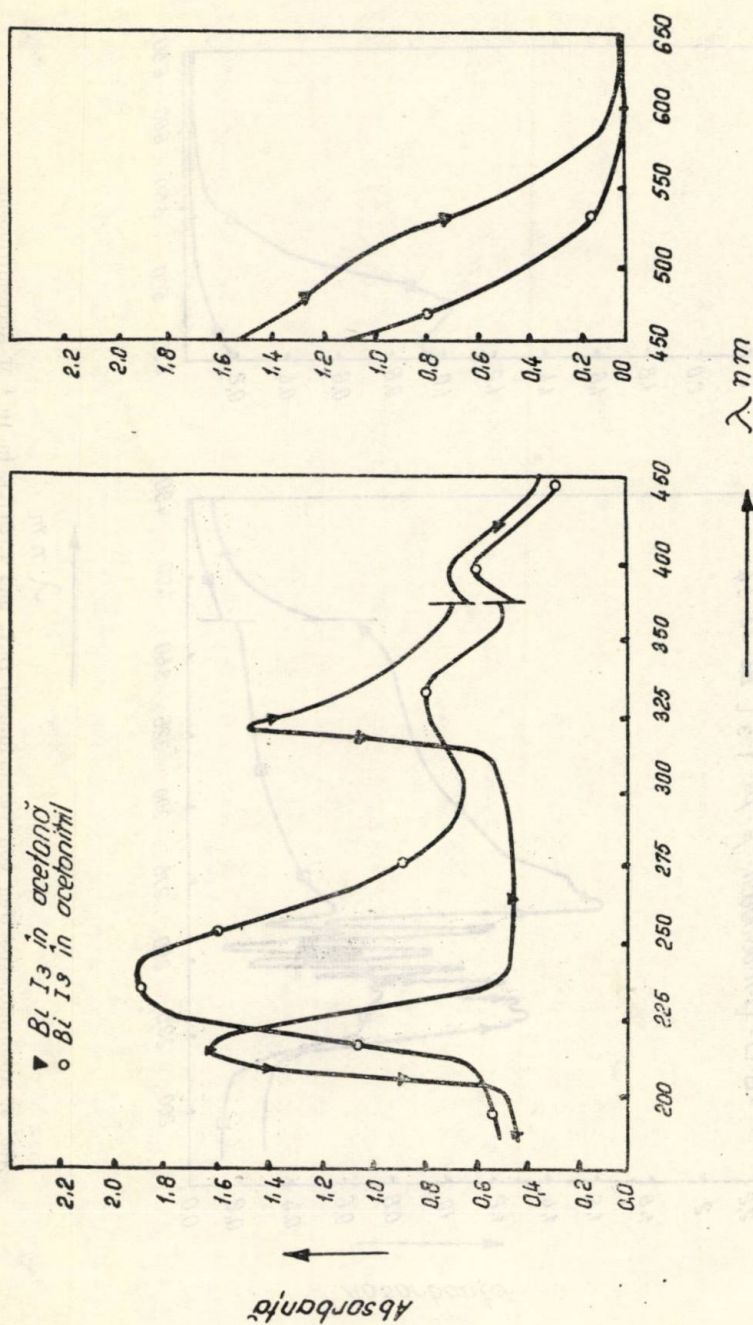


Abb. 3. Absorptionsspektren von BiI_3 in 10^{-4} M Acetonlösung und 10^{-4} M Acetonitrillösung.

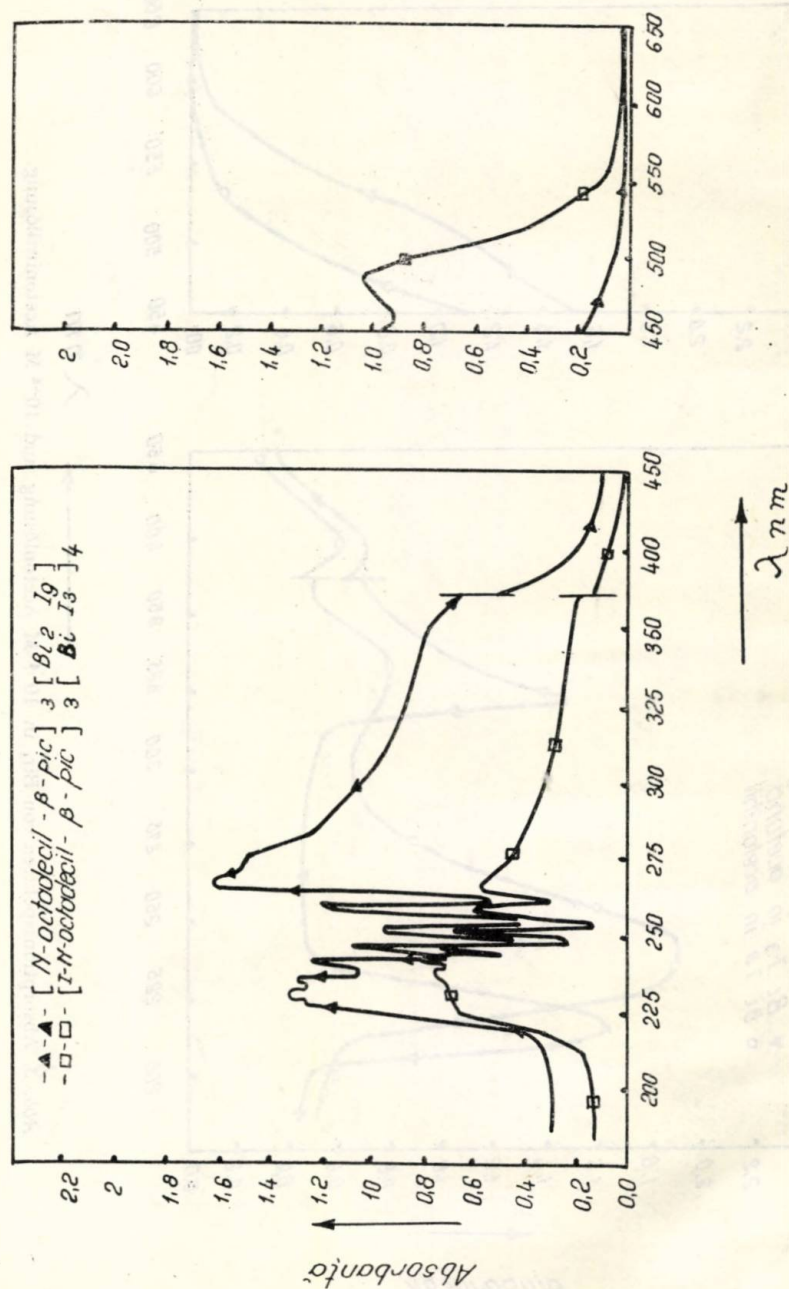


Abb. 4. Absorptionsspektren von Verbindungen Bi_2I_9 und $I_3(BiI_3)_4$ in 10^{-4} M Acetonitrillösung.

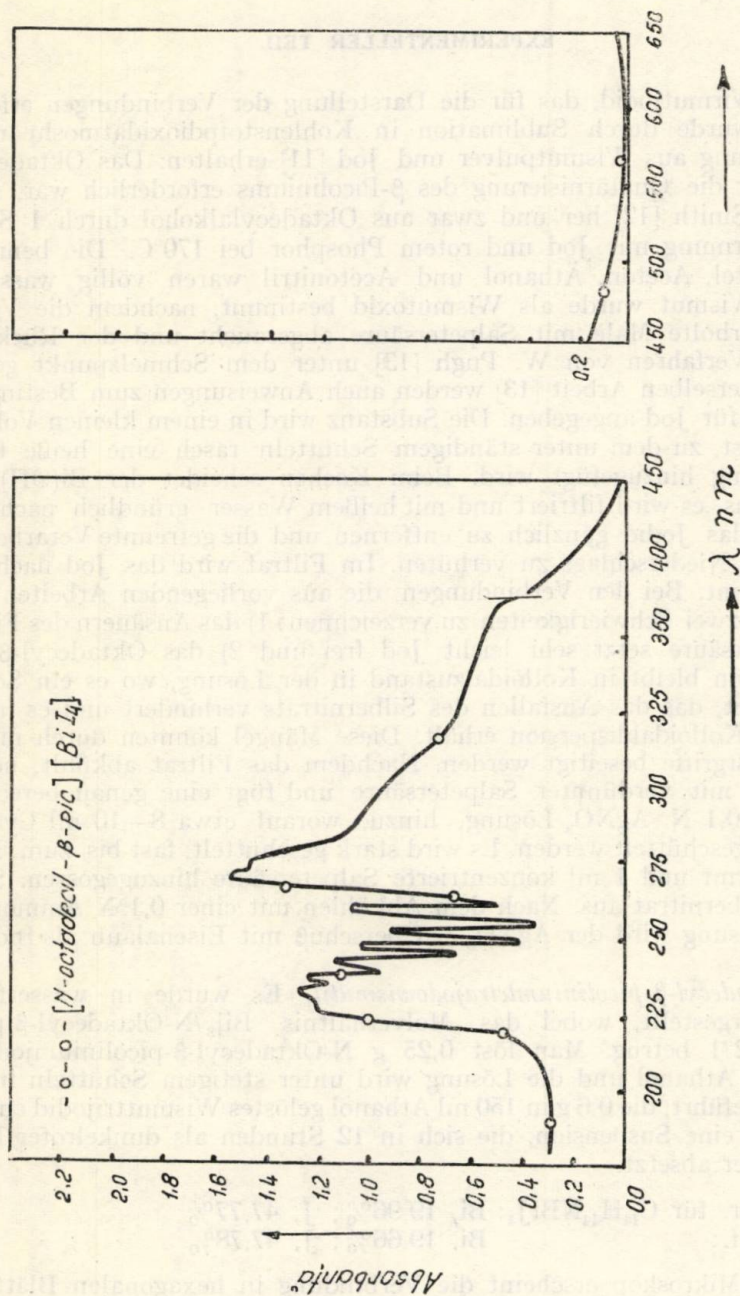


Abb. 5. Absorptionsspektrum des N-Oktadecyl-β-picoliniumwismuttridids in 10⁻⁴ M Acetonitrillösung.



EXPERIMENTELLER TEIL

Das Wismutjodid, das für die Darstellung der Verbindungen erforderlich war, wurde durch Sublimation in Kohlenstoffdioxidatmosphäre von einer Mischung aus Wismutpulver und Jod [11] erhalten. Das Oktadecyljodid, das für die Quaternisierung des β -Picoliniums erforderlich war, stellte man nach Smith [12] her und zwar aus Oktadecylalkohol durch 1 Stunde lange Erwärmung mit Jod und rotem Phosphor bei 170°C. Die benutzten Lösungsmittel, Aceton, Äthanol und Acetonitril waren völlig wasserfrei.

Das Wismut wurde als Wismutoxid bestimmt, nachdem die Verbindung wiederholte Male mit Salpetersäure abgeraucht und der Rückstand nach dem Verfahren von W. Pugh [13] unter dem Schmelzpunkt geglüht wurde. In derselben Arbeit [13] werden auch Anweisungen zum Bestimmungsverfahren für Jod angegeben. Die Substanz wird in einem kleinen Volumen Aceton gelöst, zu dem unter ständigem Schütteln rasch eine heiße 0,1 N NaOH-Lösung hinzugefügt wird. Beim Kochen scheidet der $\text{Bi}(\text{OH})_3$ -Niederschlag aus, es wird filtriert und mit heißem Wasser gründlich nachgewaschen, um das Jodid gänzlich zu entfernen und die getrennte Verarbeitung des $\text{Bi}(\text{OH})_3$ -Niederschlags zu verhüten. Im Filtrat wird das Jod nach Volhard bestimmt. Bei den Verbindungen, die aus vorliegenden Arbeiten entstehen sind zwei Schwierigkeiten zu verzeichnen: 1) das Ansäuern des Filtrats mit Salpetersäure setzt sehr leicht Jod frei und 2) das Oktadecyl- β -picolinium Kation bleibt in Kolloidalzustand in der Lösung, wo es ein Schutzkolloid bildet, das das Ausfallen des Silbernitrats verhindert und es im Zustand einer Kolloiddispersion erhält. Diese Mängel konnten durch manche kleine Kunstgriffe beseitigt werden. Nachdem das Filtrat abkühlt, neutralisiert man mit verdünnter Salpetersäure und fügt eine genau berechnete Menge von 0,1 N AgNO_3 -Lösung, hinzu, worauf etwa 8–10 ml Cyclohexanol hinzugeschüttelt werden. Es wird stark geschüttelt, fast bis zum Kochpunkt erwärmt und 1 ml konzentrierte Salpetersäure hinzugegossen. Sofort fällt das Silbernitrat aus. Nach dem Abkühlen mit einer 0,1 N Ammoniumrhodanid-Lösung wird der AgNO_3 -Überschuß mit Eisenalaun als Indikator titriert.

N-Oktadecyl- β -picoliniumtetrajodowismutit. Es wurde in wasserfreiem Äthanol dargestellt, wobei das Molverhältnis $\text{Bi}_3/\text{N-Oktadecyl-}\beta\text{-picoliniumjodid}$ 2/1 betrug. Man löst 0,25 g N-Oktadecyl- β -picoliniumjodid in etwa 10 ml Äthanol und die Lösung wird unter stetigem Schütteln in eine Lösung eingeführt, die 0,6 g in 150 ml Äthanol gelöstes Wismuttrijodid enthält. Es entsteht eine Suspension, die sich in 12 Stunden als dunkelroter leuchtender Flitter absetzt.

Analyse, ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{44}\text{NBiJ}_4$: Bi, 19,96%; J, 47,77%
gef.: Bi, 19,66%; J, 47,78%

Unter dem Mikroskop erscheint die Verbindung in hexagonalen Blättchen, davon die meisten Kristalle in der Form unregelmäßig sind, weil sie zu rasch wachsen und viele Kristallisationskeime entstehen.

Die Kristalle sind in Chloroform, Aceton und Acetonitril leicht löslich, sehr wenig löslich in Tetrachlorkohlenstoff, praktisch unlöslich in kalten Äthanol und völlig unlöslich in Äther. In Benzol entsteht sofort ein öliges Produkt, das sich beim Kolchen öst, wobei eine rote Farbe entsteht. Weder Wasser noch wäßrige Salzsäurelösungen zersetzen die Verbindung. Alkalische Lösungen wirken auf sie ein.

N-Oktadecyl-β-picoliniumnonajodowismutit. Die Verbindung wurde in Acetonlösung dargestellt, wobei das Molverhältnis zwischen Wismutjodid und quaternärem Ammoniumjodid, das die größte Ausbeute zeitigt, 2/3 betrug. Man löst 0,6 g BiJ_3 in 125 ml wasserfreiem Aceton, 0,75 g N-Oktadecyl-β-picoliniumjodid löst man andererseits in etwa 10 ml Aceton und vermischt die beiden Lösungen. Nachdem man auf Eis abkühlt, erscheinen orangegelbe Kristalle, die im Vakuum filtriert und aus wasserfreiem Aceton umkristallisiert werden.

Analyse, ber. für $\text{C}_{72}\text{H}_{132}\text{N}_3\text{Bi}_2\text{J}_9$: Bi, 16,09%; J, 43,96%
gef.: Bi, 16,06%; J, 44,01%

Aus der Acetonlösung fällt die Verbindung als gut ausgebildete Kristalle aus, wenn man die Lösung etwa 48 Stunden lang langsam bei Raumtemperatur verdampfen läßt. Die Kristalle, die sich herausgebildet haben, gehören dem rhombischen Kristallisationssystem an und spalten perfekt. Die Farbentönung schwankt je nach der Größe der Kristalle: je größer die Kristalle, umso tiefer ist die orangegelbe Farbe und je kleiner die Kristalle sind, umso stärker ist die gelbe Tönung.

Die Verbindung ist in Chloroform, Aceton und Acetonitril leicht löslich, äußerst schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff, praktisch unlöslich in Äthanol und völlig unlöslich in Äther. In Benzol verhält sie sich wie das Tetrajodowismutit. Wasser und wäßrige Salzsäurelösungen wirken nicht auf sie ein, während sie von alkalischen Lösungen sofort zersetzt wird.

Bei 71–72°C wird die Verbindung rot, bei 80° schrumpft sie zusammen und bei 147° wird sie plötzlich zu einer rotbraunen Flüssigkeit. Bei 71–72°C geht sie wahrscheinlich in Tetrajodowismutit über.

Die Verbindung (J-N-Oktadecyl-β-pic)₃ (BiJ₃)₄. Sie wurde in Acetonitrillösung dargestellt. Das Molverhältnis zwischen BiJ_3 und quaternärem Ammoniumjodid betrug 2/1. Man löst 0,25 g N-Oktadecyl-β-picoliniumjodid in einer geringen Menge Acetonitril. Zur entstandenen Lösung man 0,6 g in Acetonitril gelöstes BiJ_3 . Man erwärmt und filtriert die eventuell vorhandenen unlöslichen Teile. Man kühlt das Filtrat am Eis, wobei karminrote Kristalle ausscheiden, die aus Acetonitril umkristallisieren.

Analyse ber. für $\text{C}_{72}\text{H}_{132}\text{N}_3\text{Bi}_4\text{J}_{15}$: Bi, 22,43%; J, 50,50%
gef.: Bi, 22,30%; J, 50,48%

Die Verbindung ist in Aceton und Acetonitril löslich. In Chloroform löst sie sich augenblicklich und scheidet dann in kurzer Zeit bei Raumtemperatur und sehr rasch beim Erwärmen eine feine schwarze BiJ_3 -Suspension. In der Lösung bestimmte man das Tetrajodowismutit. In Äthanol ist die Verbindung etwas löslicher als die anderen zwei Verbindungen. In Benzol

ist sie wenig löslich und ergibt eine gelbe Färbung. Der meiste Teil verwandelt sich in ein rotes öliges Produkt. In Tetrachlorkohlenstoff ist die Verbindung seher schwer löslich und in Ather völlig unlöslich. Sie wird weder von kaltem noch von kochendem Wasser zersetzt und scheint gegen Wasser die beständigste Verbindung zu sein. Die kalten alkalischen Lösungen zersetzen sie bereits.

Lehrstuhl für Anorganische
Chemie der Bukarester Universität

11-XII-1969

LITERATUR

1. M. Francois, L. G. Blanc, Bull. Soc. Chim., 33 (1), 640 (1923).
2. R. Berg, O. Wurm, Ber., 60, 1668 (1927).
3. F. Hecht, R. Reissner, Z. anal. Chem., 103, 88 (1935).
4. G. Vita, L. Bracaloni, J. Pharm., 20, 512 (1934).
5. A. Gutbier und Manfred Müller, Z. Anorg. Chem., 128, 137 (1923).
6. A. Ch. Vournazos, Z. anorg. Chem., 150, 151 (1926).
7. Marta Stan und Riri Zeillingher, Z. anorg. Chem., 340, 86 (1965).
8. Marta Stan und Dumitra Văcărescu, Analele Univ. Buc., Seria St. Nat. Chimie, XVI, 2, 101 (1967).
9. Maria Stan und Riri Zeillingher, Z. Chem., 8, 429 (1968).
10. Adrian J. Eve und David N. Hume, Inorg. Chem., 6, (2), 331 (1967).
11. R. Scheider, J. prakt. Chem., (2), 50, 463 (1894).
12. J. C. Smith, J. Chem. Soc., 738 (1932).
13. W. Pugh, J. Chem. Soc., 3445 (1953).

ACȚIUNEA PENTASULFURII DE FOSFOR ASUPRA DIBENZO- (b, e) — TIEPIN — 11 — ONELOR

G. VASILIU și C. VLĂDESCU

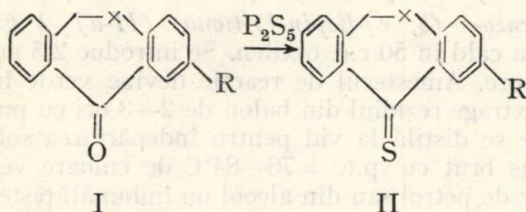
În această lucrare s-au sintetizat dibenz-(b, e)-tiepin-11-tionele II -(a-d) din compușii carbonilici corespunzători I-(a—d) și pentasulfură de fosfor.

Chimia dibenzo-(b, e)-tiepinonelor s-a dezvoltat în ultimul timp (1962) (1-4) ca urmare a interesantelor proprietăți fiziologice (antihistaminice) constatate la derivații acestor compuși.

Dorind să studiem reactivitatea acestui ciclu am încercat să urmărim reacția grupării carbonil din poziția 11, cu pentasulfura de fosfor.

Orientându-ne după literatura de specialitate, în cazul similar al tioxantonei (5), pentasulfura de fosfor acționează asupra grupării cetonice transformînd-o în grupă tiocarbonil.

În cazul ciclului nostru am acționat într-o manieră similară autorilor citați (5), urmînd schema de reacție:



I_a	$x = S$	$R = H$	II_a	$x = S$	$R = H$
I_b	$x = SO_2$	$R = H$	II_b	$x = SO_2$	$R = H$
I_c	$x = S$	$R = CH_3$	II_c	$x = S$	$R = CH_3$
I_d	$x = SO_2$	$R = CH_3$	II_d	$x = SO_2$	$R = CH_3$

Din cetonele I (a-d) prin refluxare în o-xilen cu pentasulfura de fosfor pulbere am obținut tiocetonele II (a-d).

Acești compuși sînt substanțe cristaline intens colorate, ca urmare a polarității crescute a grupei tiocarbonil.

Tiocetonele II-a și II-c sînt colorate în nuanțe de verde, iar tiocetonele II-b și II-d în nuanțe de albastru.

Schimbarea culorii, se datorește existenței grupării sulfonil așezată în orto față de gruparea tiocetonă.

În cursul sintezei s-a observat că tiocetonele sulfonelor sînt mai ușor de obținut în stare pură fiind mai stabile.

Tiocetonele provenind de la ciclurile în care heteroatomul de sulf nu este oxidat, se obțin mai impure, și cu toate încercările făcute purificarea prin recristalizare în alcool și benzen — eter de petrol, nu a dat rezultate. Substanțele au putut fi obținute analitic pure numai prin cromatografie pe silicagel sau oxid de aluminiu.

Din determinările punctelor de topire am observat că acestea cresc în cazul tiocetonei față de cetona de bază cum era de așteptat.

În spectrele I. R. banda corespunzătoare grupei cetone de la $1640-1680\text{ cm}^{-1}$ dispare apărînd benzi noi la $1190-1215\text{ cm}^{-1}$ ce corespund tiocetonei.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

6-Hidro-dibenzo-(b, e)-tiepin-11-ona (I-a) — a fost obținută prin metoda lui M. Rajner și M. Protiva (1) p.t. $86-87^\circ$.

6-Hidro-dibenzo-(b, e)-tiepin-11-ona-55-dioxidul (I-b) — a fost obținută prin metoda lui M. Rajner și M. Protiva (1) p.t. $127-128^\circ\text{C}$.

2-Metil-6-hidro-dibenzo-(b, e)-tiepin-11-ona (I-c) — a fost obținută după E. Jucker, A. Lindenmann și F. Gadiet (4) p.t. $120-121^\circ\text{C}$.

2-Metil-6-hidro-dibenzo-(b, e)-tiepin-11-ona-55-dioxidul (I-d) a fost obținut după M. Rajner, J. Metys și colab. (6) p.t. = $170-172^\circ\text{C}$.

6-hidro-dibenzo-(b, e)-tiepin-11-ona (II-a) 2 gr. dibenz-tiepiona (I-a) se dizolvă la cald în 50 c.c. o-xilen. Se introduc 2,5 gr. P_2S_5 pulbere. Se refluxează 2—3 ore. Amestecul de reacție devine verde închis. După răcire se filtrează. Se extrage reziduiul din balon de 2—3 ori cu puțin ortoxilen cald. Filtratele reunite se distilă la vid pentru îndepărtarea solventului. Se obțin 1,9 gr. de produs brut cu p.t. = $76-84^\circ\text{C}$ de culoare verde închis. Recristalizarea din eter de petrol sau din alcool nu îmbunătățește punctul de topire.

Pentru purificare, produsul verde cristalin se dizolvă într-o cantitate minimă de benzen și se trece pe o coloană de oxid de aluminiu. Se eluiază cu un amestec de benzen, eter de petrol (1:4). În acest amestec tiocetonele se eluiază primele din coloană, în stare cromatografică pură cu p.t. = $123-124^\circ\text{C}$.

Analiza pentru $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{S}_2$

calculat

S% 26,46%

Spectru I.R. (CCl_4) $\nu_{\text{C}=\text{S}} = 1210\text{ cm}^{-1}$,

găsit

27,13%

6-hidro-dibenzo-(b, e)-tiepin-11-ona-55-dioxidul (II-b) 2 gr. dibenz-(b, e)-tiepină (I-b) după solvire la cald în 40 c.c. o-xilen se refluxează 2—3 ore cu 2,5 gr. P_2S_5 . Se răcește și se filtrează la trompă. Se extrage din reziduu rămas

în balon cu 1—2 porțiuni de o-xilen cald. Se unesc toate filtratele și se îndepărtează solventul la vid. Se obține o masă de cristale (1,6 gr.) ultramarin. Aceasta se recrystalizează din benzen, eter de petrol până la punct de topire constant — 191—192°C. Substanța este cromatografic pură. Cromatografia se face pe strat subțire de silicagel cu eluent benzen, eter de petrol.

Analiza pentru $C_{14}H_{10}S_2O_2$

calculat

S% 23,30%

găsit

23,05%

Spectrul I.R. $(CHCl_3)$ $\nu C = S = 1215\text{ cm}^{-1}$

2-metil-6-hidro-dibenzo- (b, e)-tiepin-11-tiona (II-c) — 3 gr. 2-metil-dibenz-(b, e)-tiepin-11-onă (I-c) se solvă la cald în 60 c.c. o-xilen. Se refluxează cu 3,75 gr. P_2S_5 , 2 ore. În timpul refluxării amestecul de reacție devine verde închis. După răcire și filtrare la trompă rezidiul din balon se reia cu 1—2 porțiuni de o-xilen la cald. Se unesc filtratele. Se îndepărtează solventul la vid. Se obține o masă de 2,6 gr. produs verde închis care se reia în benzen. Se precipită în această soluție cu eter de petrol cetona rămasă nereacționată împreună cu o parte din impurități. Soluția verde obținută după filtrare se evaporă la sec. Se reia cu benzen și se purifică pe o coloană de Al_2O_3 cu eluent, o parte C_6H_6 , 4 părți eter de petrol. Tiocetona se eluiază prima din coloană. Se îndepărtează solventul în curent de gaz metan p.t. = 140—141°C. Produsul obținut este cromatografic pur (Cromatografia pe strat subțire de silicagel G).

Analiza pentru $C_{15}H_{12}S_2$

calculat

S% 25,01%

găsit

24,50%

Spectru I.R. (CCl_4) $\nu C = S = 1190\text{ cm}^{-1}$

2-metil-6-hidro-dibenzo- (b, e)-tiepin-11-tiona-55-dioxidul (II-d).

Cetona corespunzătoare (I-d) (2 gr.) se solvă în 40 c.c. de o-xilen la cald și se refluxează 2—3 ore cu 2,5 gr. P_2S_5 . Amestecul de reacție devine albastru spre verde.

După răcire se filtrează și se extrage rezidiul cu 2—3 porțiuni de o-xilen cald. Se unesc filtratele și se îndepărtează o-xilenul la vid. Se recrystalizează masa de cristale (1,2 gr.) albastre din benzen eter de petrol. Se obțin după 3 recrystalizări, cristale albastre cromatografic pure cu p.t. = 185°—186°C.

Analiza pentru $C_{15}H_{12}O_2S_2$

calculat

S% 22,23%

găsit

22,54%

Spectrul I.R. $(CHCl_3)$ $\nu C = S = 1205\text{ cm}^{-1}$

Catedra de chimie organică

BIBLIOGRAFIE

- (1) Rajner M., M. Protiva — *Cesk. Farm.* 11, 404 (1962).
- (2) Rajner M., V. Seidlova și M. Protiva — *Cesk. Farm.* 11, 451 (1962).
- (3) Protiva M., M. Rajner, V. Seidlova, E. Adlerova, Z. J. Veidelek — *Experientia*, 18, 326, (1962).
- (4) Juker, E., A. Lindenmann, E. Gadiant — *Brevet Belgian*, 626 301, (1963) — *Chem-Abstr.* 60, 10658 d (1964).
- (5) Schonberg și M. M. Sidky, J. — *Am. Chem. Soc.*, 81, 2259 (1959).
- (6) Rajner, M., J. Metys, E. Svatek și M. Protiva — *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 34, 1015 (1969).

**L'ACTION DE LA PENTASULPHUR DE PHOSPHOR SUR
LA DIBENZ — (b, e) — THIÉPINE — 11 — ONES**

RÉSUMÉ

Dans cette note on présente la préparation de la dibenz (b,e)-thiépine-11-thione (I-a), dibenz (b,e) — thiépine-55-dioxid-11-thione (I-b); 2-méthil-dibenz (b,e)-thiépine-11-thione (I-c) et 2-méthil-dibenz (b,e)-thiépine-55-dioxid-11-thione (I-d) par l'action du P_2S_5 dans l'o-xilène sur les cettones correspondantes.

Ces thiocettones sont intensément colorées en vert et bleu.

Ces substances ont été caractérisées par l'analyse et spectres I.R. qui présentent une bande d'adsorbtion entre 1190—1215 cm^{-1} .

THE SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF THE REACTION OF OSMIUM WITH GLYCINE

Gr. POPA, C. LAZĂR and N. CIOCAN

The reaction of osmium with glycine was studied and the optimal conditions of formation of the compound in which the component ratio is 1/2 were defined more accurately.

The number of organic reagents used for the spectrophotometric determination of osmium is great enough. Nevertheless, the composition of the formed compounds was studied only in few cases. Thus for instance the papers (1—18) deal with this problem among others.

The present paper reports the results of the study carried out on the colour reaction of osmium with glycine.

EXPERIMENTAL

Apparatus. The measurements of the absorbance of the samples were performed by means of a Beckman spectrophotometer model DB with recording in 1 cm absorption cells. The pH of the samples was determined with a pH-meter model MV-11 using a glass electrode.

Reagents. The osmium solution was prepared by dissolving Fluka osmium tetroxide in 0.2 M sodium hydroxide. Its titre was ascertained by terezone method (19). The reagent solution was prepared by dissolving the reagent in water.

Procedure. All the samples were prepared in 25 ml graduated flasks, and the readings were performed against water, as the blank solution is colourless.

For studying the effect of time on the reaction each sample contained 30 μ g of osmium and 5 ml of 0.1% glycine solution. To the same mixture various amounts of sulphuric acid of various concentration were also added when the effect of pH on the colour reaction was studied.

Results and discussion

Effect of time. The study of the dependence of the reaction upon time at 530 nm wavelength led to the results plotted in figure 1.

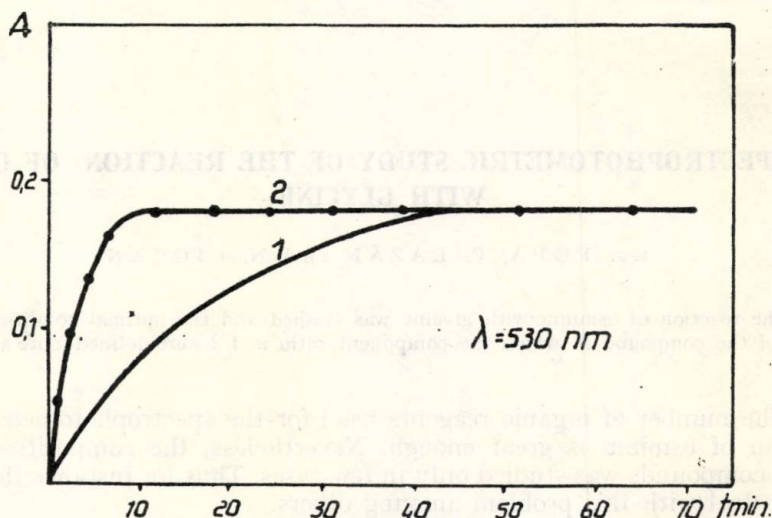


Fig. 1. Effect of time on the reaction.
1. — at room temperature; 2. — on heating

This figure shows that in case of carrying out the reaction at room temperature (curve 1) the maximum value of absorbance is reached within 50 minutes. If the same sample is heated on a water bath for about 5 minutes one can see that the maximum value of absorbance is reached within at most 10 minutes (curve 2).

For these reasons all the measurements were performed on samples heated beforehand on a water bath.

Effect of acidity. Both the presence of the acid and the order of mixing of the components have a by effect on the absorption spectrum of the resulted coloured compound.

The results of measurements performed in order to explain these effects are shown in figure 2 and 3.

From the data shown in fig. 2 it may be seen that in case of carrying out the reaction in alkaline medium (curve 1), the absorption spectrum of the resulted coloured compound exhibits two characteristic bands situated at 440 nm and 530 nm respectively. If after heating and cooling the same sample some H_2SO_4 is added to it up to $\text{pH} = 2.40$, both number of the absorption bands in the spectrum and their positions and intensities do not undergo substantial changes (curve 2). The addition of H_2SO_4 up to $\text{pH} = 2.40$ to the mixture osmium — glycine and the heating of the resulted ternary mixture lead to the coloured product characterized by the spectrum 3 in the same figure 2.

In these conditions both a strong intensification of the two absorption bands and their shifts towards the wavelengths 350 nm and 470 nm respectively are found.

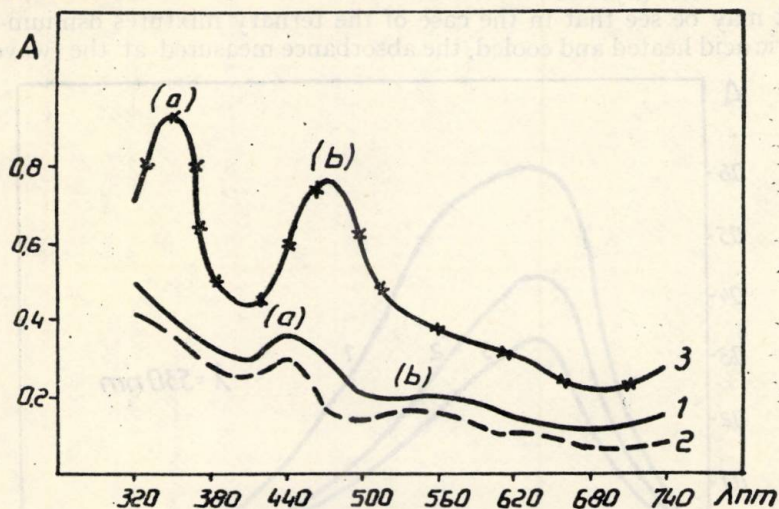


Fig. 2. The absorption spectra.

1. — alkaline medium; 2. — pH = 2.40, H_2SO_4 added after heating; 3. — pH = 2.40, H_2SO_4 added before heating.

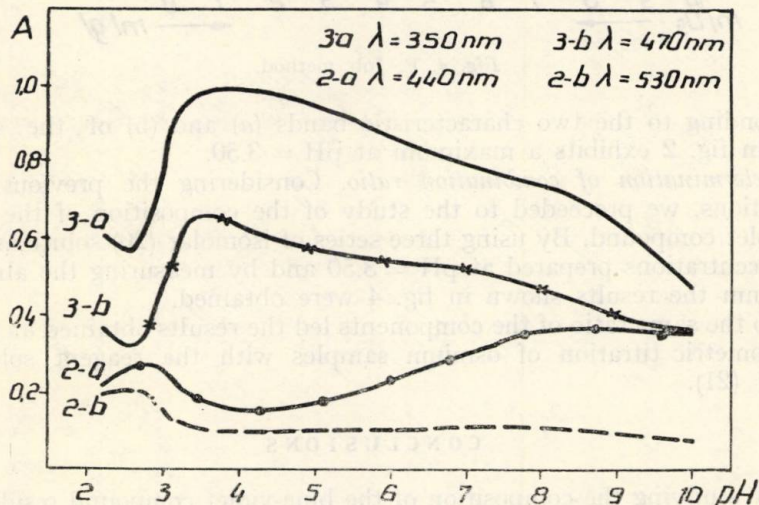


Fig. 3. Effect of pH.

2-a $\lambda = 440$ nm; 2-b $\lambda = 530$ nm
3-a $\lambda = 350$ nm; 3-b $\lambda = 470$ nm

The absorbance measurements performed on ternary mixtures osmium glycine-sulphuric acid, heated and cooled in case of adding various amounts of sulphuric acid (various values of pH) led to the results plotted in figure 3 (curves 3-a and 3-b).

The curves 2-a and 2-b resulted by plotting similar data corresponding to the mixture in which sulphuric acid was added after heating the binary mixture osmium-glycine.

It may be seen that in the case of the ternary mixtures osmium-glycine-sulphuric acid heated and cooled, the absorbance measured at the wavelengths

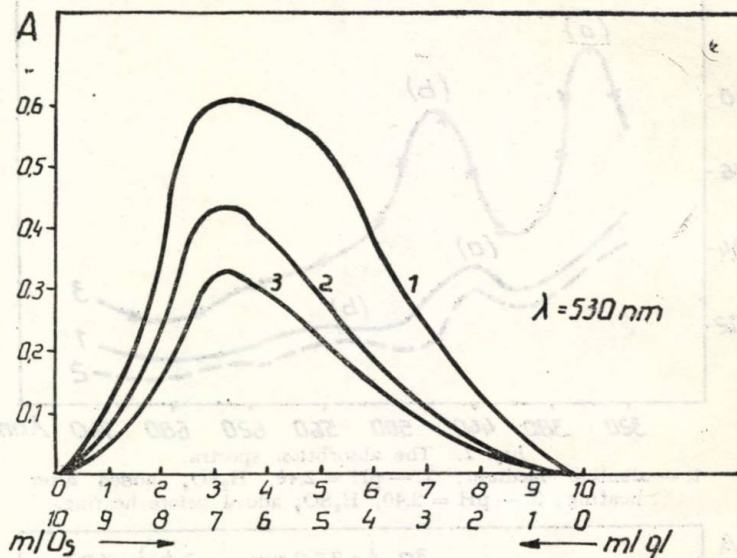


Fig. 4. P. Job method.

corresponding to the two characteristic bands (a) and (b) of the spectrum shown in fig. 2 exhibits a maximum at pH = 3.50.

Determination of combination ratio. Considering the previously made observations, we proceeded to the study of the composition of the resulted blue-violet compound. By using three series of isomolar (20) solutions of various concentrations prepared at pH = 3.50 and by measuring the absorbance at 530 nm the results shown in fig. 4 were obtained.

To the same ratio of the components led the results obtained at the spectrophotometric titration of osmium samples with the reagent solution at 530 nm (21).

CONCLUSIONS

By studying the composition of the blue-violet compound resulted from the reaction of osmium with glycine in sulphuric acid medium at pH = 3.50 by means of the methods of P. Job and of spectrophotometric titration the same ratio $Os/R = 1/2$ was found.

Laboratory of Analytical Chemistry,
Chemical Faculty,
University of Bucharest.

REFERENCES

1. — L. Chugaev: *Compt. Rend* 167, 235 (1918).
2. — R. D. Sauerbrun, E. B. Sandell: *J. Am. Chem. Soc.* 75, 3554 (1953).
3. — R. D. Sauerbrun, E. B. Sandell: *Anal. Chim. Acta* 9, 86 (1953).
4. — S. N. Poddar, J. N. Adhya: *Sci. Culture* 30, 50 (1964).
5. — A. K. Majumdar, S. K. Bhowae: *Anal. Chim. Acta* 35, 479 (1966).
6. — A. K. Majumdar, I. G. Sen Gupta: *J. Indian Chem. Soc.* 38, 625 (1961).
7. — A. T. Philipenko, I. P. Sereda: *Zh. Neorg. Khim.* 2, 413 (1961).
8. — B. C. Bera, M. M. Chakrabatty: *Anal. Chem.* 38, 1419 (1966).
9. — S. N. Poddar, D. K. Biswas: *Sci. Culture* 31, 189 (1965).
10. — A. K. Majumdar, I. G. Sen Gupta: *Anal. Chim. Acta* 20, 532 (1959).
11. — A. K. Majumdar, I. G. Sen Gupta: *Z. Anal. Chem.* 779, 13 (1961).
12. — A. K. Majumdar, I. G. Sen Gupta: *Anal. Chim. Acta* 22, 306 (1960).
13. — E. L. Steele, J. H. Yoe: *Anal. Chem.* 29, 1622 (1957).
14. — H. C. Wingflied, J. H. Yoe: *Anal. Chim. Acta* 14, 446 (1951).
15. — D. Negoiu, A. Kriza, I. Teodosescu: *Anal. Univ. Buc.* 12, 107 (1963).
16. — R. F. Wilson, L. J. Baye: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 73, 91 (1960).
17. — G. H. Ayres, F. C. Briggs: *Anal. Chim. Acta* 26, 340 (1962).
18. — G. H. Ayres, C. W. McDonald: *Anal. Chim. Acta* 30, 40 (1964).
19. — G. Baiulescu, C. Lazăr, C. Cristescu: *Zh. Anal. Khim.* 15, 505 (1960).
20. — P. Job: *Ann. Chim. (Fr.)* 9, 113 (1928).
21. — A. E. Harvey, D. L. Manning: *J. Am. Chem. Soc.* 72, 4488 (1950).

DERIVAȚI AI ESTERILOR ACIDULUI ORTOTITANIC CU BAZE SCHIFF

D. NEGOIU și ANGELA KRIZA

Ortotitanatul de etil și i-butil reacționează cu saliciliden 2-hidroxiethylamina formând compuși: $Ti(SHEA)_2$ și $(SHEA)Ti(OR)_2$ unde $R = OC_2H_5$, $i-OC_4H_9$. Gruparea etoxi poate fi înlocuită cu gruparea metoxi.

S-au formulat compuși pe baza determinărilor de masă moleculară, conductivitate electrică, spectre electronice în vizibil și U. V. și spectre I.R.

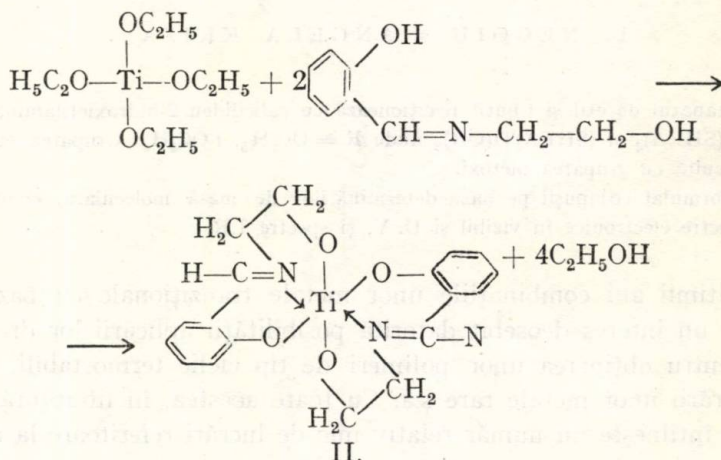
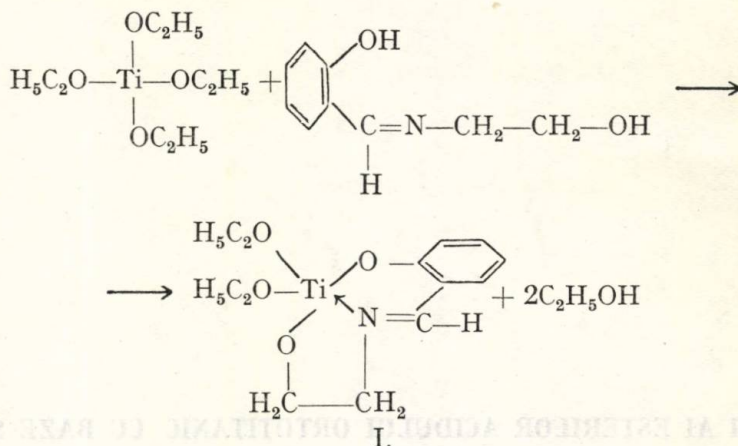
În ultimii ani combinațiile unor metale tranziționale cu baze Schiff au căpătat un interes deosebit datorită posibilității aplicării lor drept catalizatori, pentru obținerea unor polimeri de tip ciclic termostabili, în practica prelucrării unor metale rare ș.a. Cu toate acestea, în literatura de specialitate se întâlnește un număr relativ mic de lucrări referitoare la astfel de combinații.

Bazele Schiff au o capacitate deosebită de a reacționa cu halogenurile unor metale tranziționale, printre care și tetraclorura de titan (1—4).

Plecând de la faptul că în alkoxizii de titan grupările alkoxi pot fi înlocuite cu monoetanol amină (5) și că izopropoxidul de titan reacționează cu saliciliden 2-hidroxiethylamina, în același mod, ne-am propus să obținem derivați de la ortotitanatul de etil cu această bază Schiff.

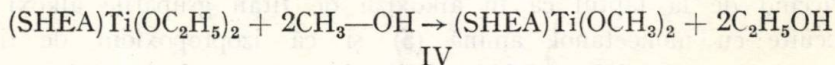
Grupările etoxi din ortotitanatul de etil pot fi înlocuite parțial sau total în reacția cu saliciliden 2-hidroxiethylamina (SHEA) după cum reacția are loc în raportul molar 1:1 sau 1: 2.

Au loc următoarele reacții:



Aceeași reacție se poate realiza plecând de la ortotitanatul de i-butil obținându-se i-butoxititan saliciliden 2-hidroxiethylamina (III).

Grupările etoxi din dietoxititan saliciliden 2-hidroxiethylamina (I) se pot înlocui cu grupări metoxi conform reacției:

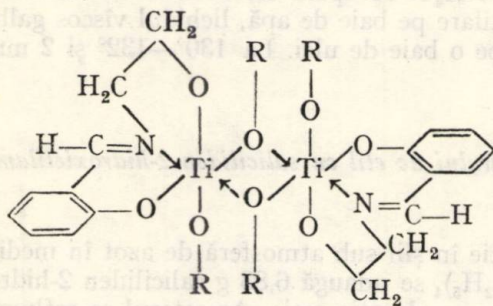


Desfășurarea reacției s-a urmărit prin determinarea alcoolului etilic eliminat prin distilare azeotropă cu benzenul.

Compușii obținuți sînt substanțe solide, culoarea variind de la galben la orange la roșu brun, care hidrolizează în prezența umidității. Se dizolvă în apă dar prin încălzire sau în timp hidrolizează. Proaspăt preparați sînt solubili în benzen la fierbere, foarte ușor solubili în DMF (excepție compusul II),

și alcool metilic. În alți solvenți ca tetraclorură de carbon, cloroform, acetună, eter au o solubilitate foarte redusă.

Determinările de masă moleculară (Tabelul 1) ne permit să atribuim compuşilor I și IV o structură dimeră, atomul de Ti(IV) realizând în acest fel numărul de coordinație 6. Este posibilă următoarea structură:



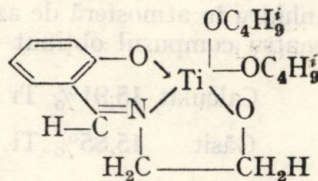
unde $R = CH_3, C_2H_5$

În compusul III grupările i-butoxi voluminoase împiedică realizarea unor legături intermoleculare și implicit realizarea numărului de coordinație 6.

Compusul disubstituit bissaliciliden 2-hidroxiethylamina (II) este deasemenea monomer cu atomul de Ti(IV) hexacoordinat.

Spectrele I.R. constituie un argument deosebit în favoarea legării titanului prin oxigen, deoarece în cazul celor patru compuşii nu apare banda caracteristică grupării OH, care în ligand apare la 3420 cm^{-1} . În spectrele compuşilor apar frecvențe caracteristice legăturii Ti—O (Tabelul 3).

Din determinările de conductivitate electrică (Tabelul 2) reiese că toți compuşii obținuți sînt neelectroliti în DMF.



Experimental

Trebuie subliniat că s-a lucrat în atmosferă inertă cu reactivi riguros anhidri.

Benzenul și toluenul au fost trecuți de trei ori pe sodiu distilați și păstrați pe site moleculare.

Alcoolii au fost distilați și refluxați pe oxid de calciu și apoi pe organomagnezian. S-au păstrat pe site moleculare.

Saliciliden 2-hidroxiethylamina s-a preparat după metoda indicată de P. Prashar și J. P. Tandon (6).

Ortotitanatul de etil s-a obținut după o metodă cunoscută în literatură (7), la care am adus unele modificări. Într-o instalație în șlif, prevăzută

cu accesoriile necesare excluderii aerului umed, peste 10 ml TiCl_4 se barbotează NH_3 gazos sub răcire și agitare puternică, până ce toată tetraclorura de titan s-a transformat în $\text{TiCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$, substanță solidă de culoare galben-brun, ușor hidrolizabilă. Se adaugă apoi, sub agitare și răcire 75—100 cc alcool etilic anhidru. Amestecul se refluxează pe baie de apă 5 ore, se filtrează în atmosferă de azot. NH_4Cl se spală cu benzen anhidru. După îndepărtarea solventului prin distilare pe baie de apă, lichidul viscos galben brun se distilă la presiune redusă pe o baie de ulei. La $130^\circ\text{—}132^\circ$ și 2 mm. col. Hg distilă $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$.

1. *Reacția ortotitanatului de etil cu saliciliden-2-hidroxi-etilamina (raport molar 1 : 1)*

Într-o instalație în șlif sub atmosferă de azot în mediu de benzen anhidru la 9,44 g $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ se adaugă 6,83 g saliciliden 2-hidroxi-etilamină, soluție benzenică. Apare o colorație roșie. Amestecul se refluxează 3 ore pe baie de apă, iar alcoolul etilic rezultat din reacție se îndepărtează pe o coloană de fracționare de 50 cm, cu umplutură, în cca 5 ore. După îndepărtarea azeotropului etanol-benzen, solventul se distilă la presiune redusă pe baie de apă. Se obține un produs solid galben-oranj, care se recrystalizează din benzen anhidru în atmosferă de azot. Se usucă pe P_2O_5 la vid. Rezultatele analizelor pentru compusul obținut cu formula $(\text{SHEA})\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ sînt următoarele:

Calculat 15,91% Ti 51,86% C 6,36% H 4,65% N

Găsit 15,85% Ti 51,12% C 6,28% H 4,60% N

Compusul în stare solidă prezintă o oarecare stabilitate în aerul atmosferic. La dizolvare în apă hidrolizează în timp sau prin încălzire. Încercarea de a separa compusul solid prin evaporarea soluției benzenice în atmosferă, a dus la obținerea unei pulberi de culoare galbenă cu un conținut în Ti de 21,33% ceea ce dovedește că a avut loc o hidroliză parțială probabil a grupărilor OC_2H_5 .

2. *Reacția ortotitanatului de etil cu saliciliden-2-hidroxi-etilamina (raport molar 1 : 2).*

În benzen anhidru la 1,56 g $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ se adaugă 2,26 g saliciliden 2-hidroxi-etilamină. Se observă o tendință de apariție a unui precipitat galben deschis care la încălzire se dizolvă și soluția roșie se închide la culoare. Se refluxează 4 ore pe baie de apă. Azeotropul se îndepărtează ca în experiența anterioară. După îndepărtarea la presiune redusă a benzenului se obține un solid galben-deschis. Compusul obținut se recrystalizează din benzen și se usucă pe P_2O_5 la vid. Rezultatele analizelor pentru $\text{Ti}(\text{SHEA})_2$ sînt următoarele:

Calculat 12,77% Ti 58,29% C 4,84% H 7,42% N

Găsit 12,70% Ti 56,92% C 5,06% H 7,39% N

3. Reacția ortotitanatului de etil cu saliciliden-2-hidroxi-etilamina (raport molar 1 : 3).

În soluție de benzen anhidru la 2,6 g $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ se adaugă 5,67 g saliciliden 2-hidroxi-etilamina. Se observă apariția unui precipitat gălbui. În continuare se procedează ca în experiențele anterioare. Se obține o substanță solidă galbenă care se usucă pe P_2O_5 pe baie de cloroform la vid câteva ore. Se obține un compus care corespunde formulei $\text{Ti}(\text{SHEA})_2 \cdot (\text{SHEA})\text{H}_2$. La analiză s-au obținut următoarele rezultate:

Calculat 8,58% Ti 7,70% N

Găsit 8,28% Ti 7,44% N

După recristalizare din benzen se obține un compus care corespunde formulei $\text{Ti}(\text{SHEA})_2$. Compusul obținut prin reacția în raport molar 1 : 3 se pare că este un amestec de titan bis saliciliden 2 hidroxi-etilamină cu bază Schiff.

4. Reacția ortotitanatului de izobutil cu saliciliden 2-hidroxi-etilamina (raport molar 1 : 1).

Ortotitanatul de izobutil s-a obținut din ortotitanatul de etil și alcool izo-butilic anhidru (8).

La 4,57 g $\text{Ti}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_4$ în 100 ml toluen anhidru se adaugă sub agitare 2,21 g saliciliden 2-hidroxi-etilamină dizolvată în 100 ml toluen. Se refluxează cca 3 ore. Alcoolul i-butilic se îndepărtează azeotropic cu toluenul ca în experiențele anterioare în decurs de 4—5 ore. Toluenul se îndepărtează aproape integral prin distilare sub presiune redusă. Solidul se filtrează, se spală cu puțin benzen, se usucă la vid pe P_2O_5 . Substanța galben-oranj, obținută corespunde formulei $(\text{SHEA})\text{Ti}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_2$. Rezultatele analizelor sînt:

Calculat 13,41% Ti 57,14% C 7,56% H 3,92% N

Găsit 13,57% Ti 56,02% C 7,96% H 4,01% N

5. Reacția dintre dietoxitan saliciliden 2-hidroxi-etilamina și alcool metilic

Se refluxează dietoxitan saliciliden 2-hidroxi-etilamina cu exces de alcool metilic și benzen. Se observă o trecere a culorii la roșu închis. Prin distilare se îndepărtează benzenul și alcoolul metilic azeotropic, pînă la apariția unui solid roșu brun cristalin. După răcire se filtrează în atmosferă de azot se spală cu puțin benzen anhidru, se usucă pe P_2O_5 la vid.

Substanța cristalină roșie brună corespunde formulei $(\text{SHEA}) \text{Ti}(\text{OCH}_3)_2$. Rezultatele analizelor sînt:

Calculat 17,54% Ti 48,30% C 5,49% H 5,12% N

Găsit 17,16% Ti 46,36% C 4,26% H 5,12% N

Determinări de masă moleculară

Determinările de masă moleculară s-au făcut ebullioscopic în benzen, fiecare determinare trecută în tabelul 1 fiind media a patru determinări.

TABELUL Nr. 1

Compusul	Calculat	Determinat	Complexivit. moleculară
I (SHEA) $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	301	626	2,08
II $\text{Ti}(\text{SHEA})_2$	374	380	1,01
III (SHEA) $\text{Ti}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_2$	357	348	0,97
IV (SHEA) $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2$	273	573	2,1

Determinări de conductivitate electrică

Măsurătorile de conductivitate electrică s-au efectuat cu un conductometru cu soluții 10^{-3} M în DMF. Conductivitatea electrică specifică a DMF de înaltă puritate este $3,19 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Constanta celulei s-a verificat cu soluție 0,1 N și 1 N de KCl.

TABELUL Nr. 2

Compusul	Δ^{250} în $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
I (SHEA) $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	8
II $\text{Ti}(\text{SHEA})_2$	—
III (SHEA) $\text{Ti}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_2$	10,6
IV (SHEA) $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2$	10,9

Conductivitatea soluțiilor compuşilor I, III și IV în DMF comparată cu datele din literatură (9), ne permite să tragem concluzia că aceste combinații sînt neelectroliti.

Spectre electronice în vizibil și ultraviolet

Spectrele electronice ale compuşilor între 260—660 m μ . prezintă un singur maxim. Se poate observa din figurile I—V că acest maxim este deplasat spre lungimi de undă mai mari față de benzile de absorbție ale ligandului, ceea ce poate fi interpretat în sensul formării unor combinații.

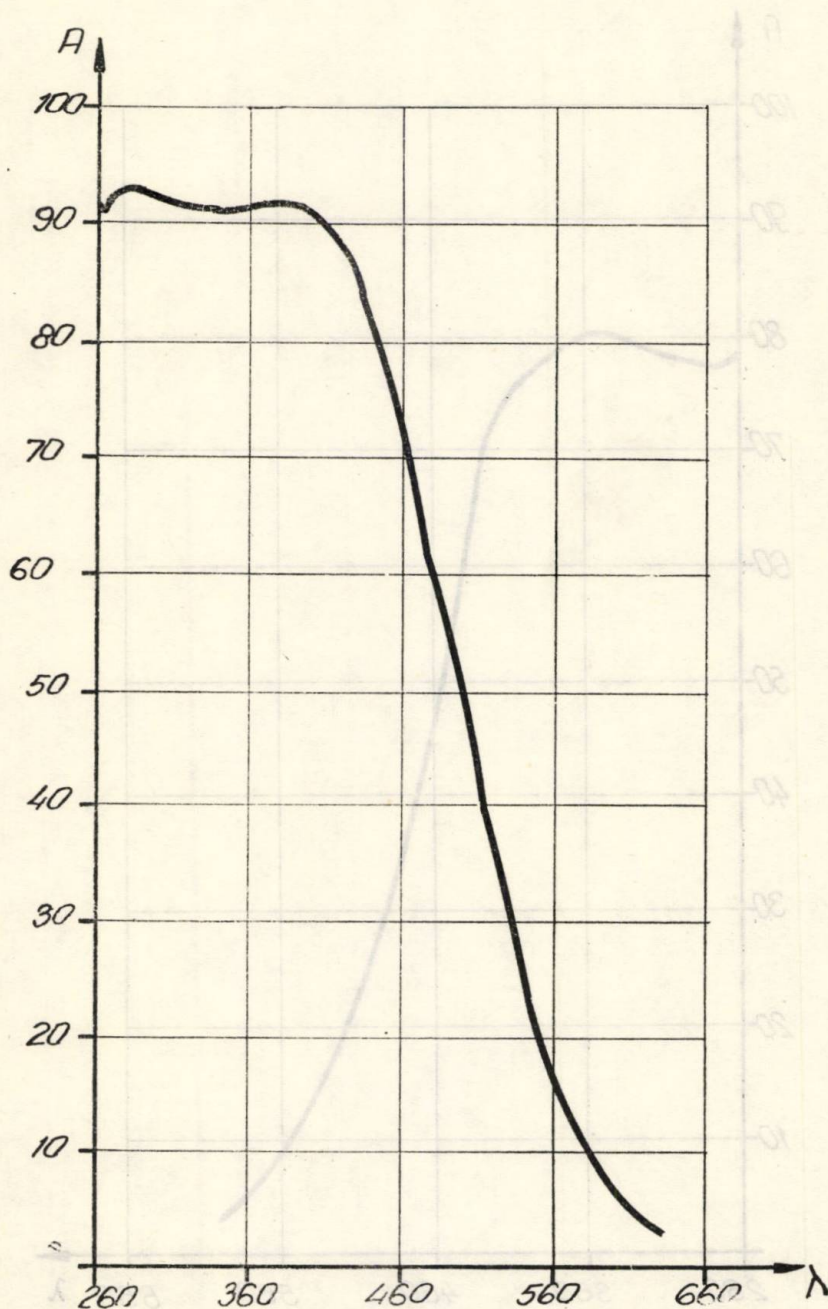


Fig. I — Spectrul de absorbție al compusului (SHEA) $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$

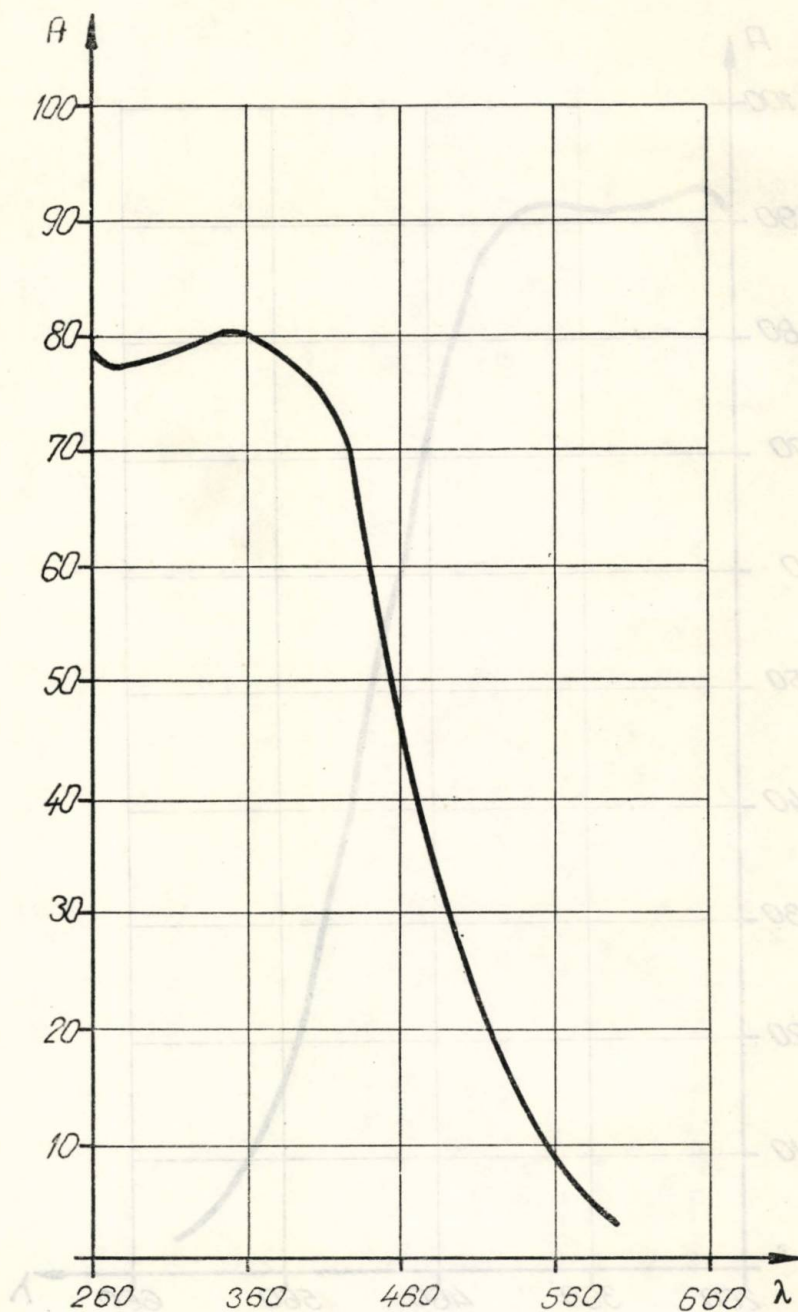


Fig. II — Spectrul de absorbție al compusului Ti(SHEA)_2

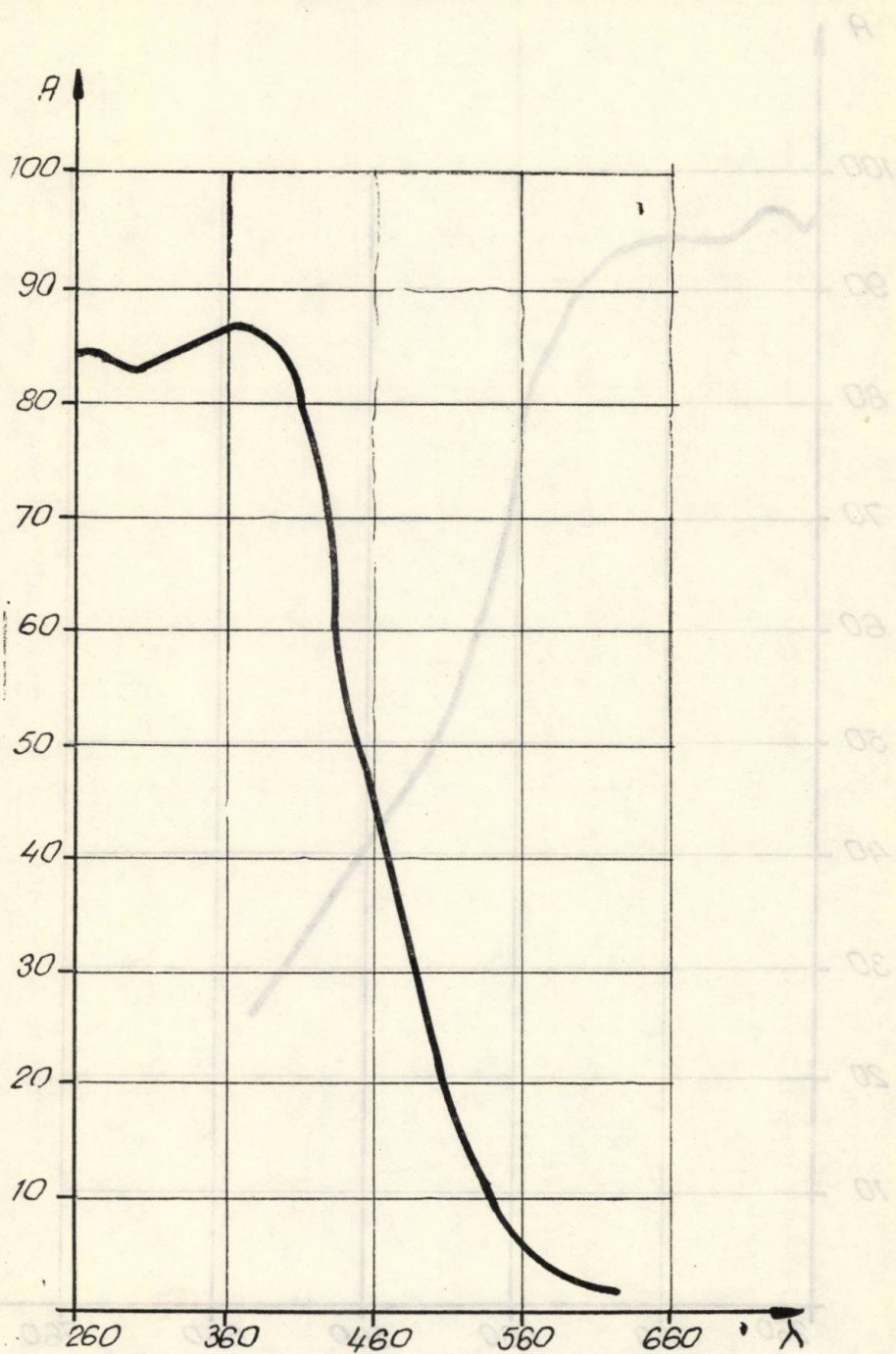


Fig. III — Spectrul de absorbție al compusului $(\text{SHEA})\text{Ti}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_2$

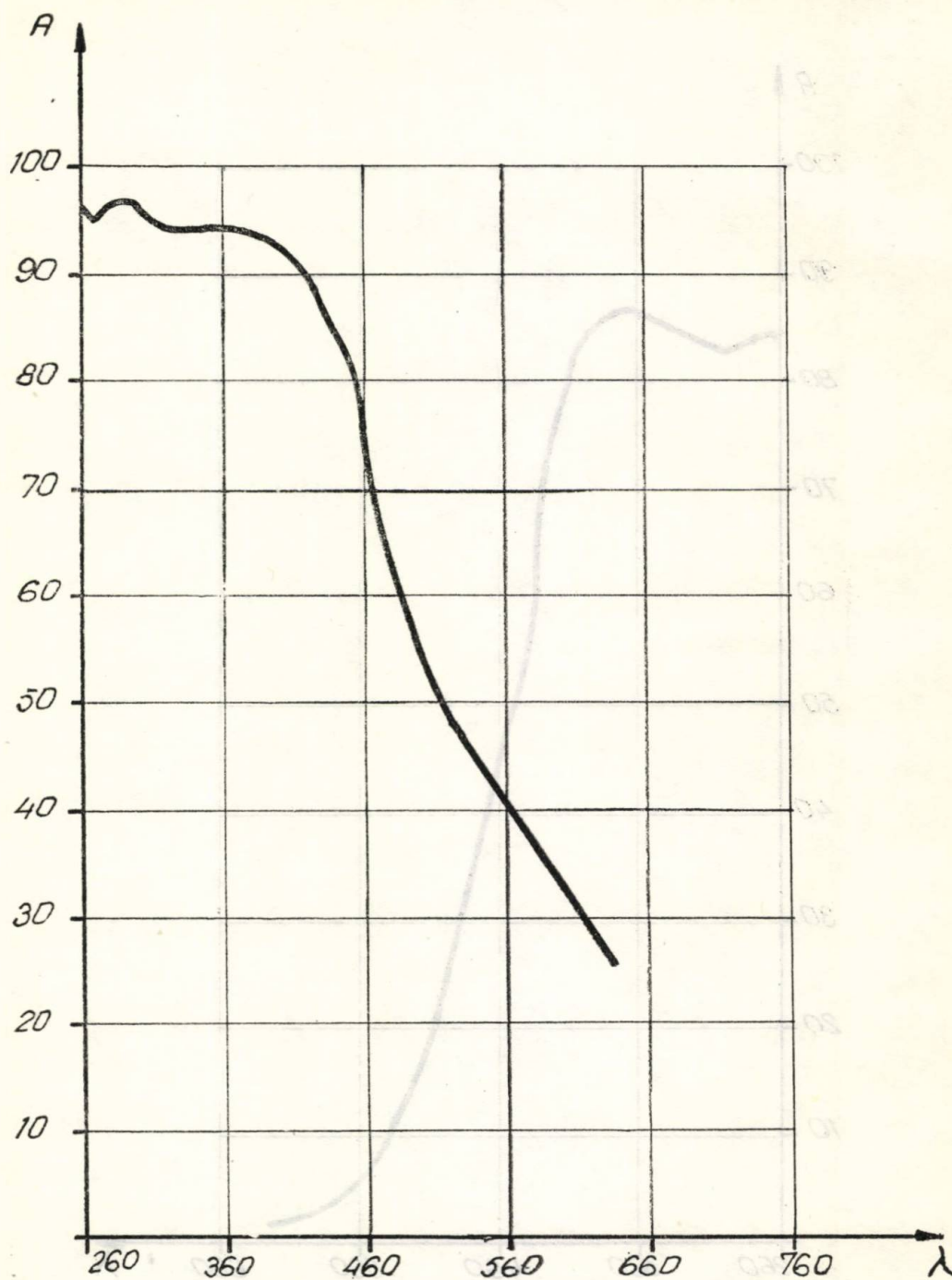


Fig. IV — Spectrul de absorbție al compusului (SHEA) $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2$

Spectre de absorbție în infra-roșu

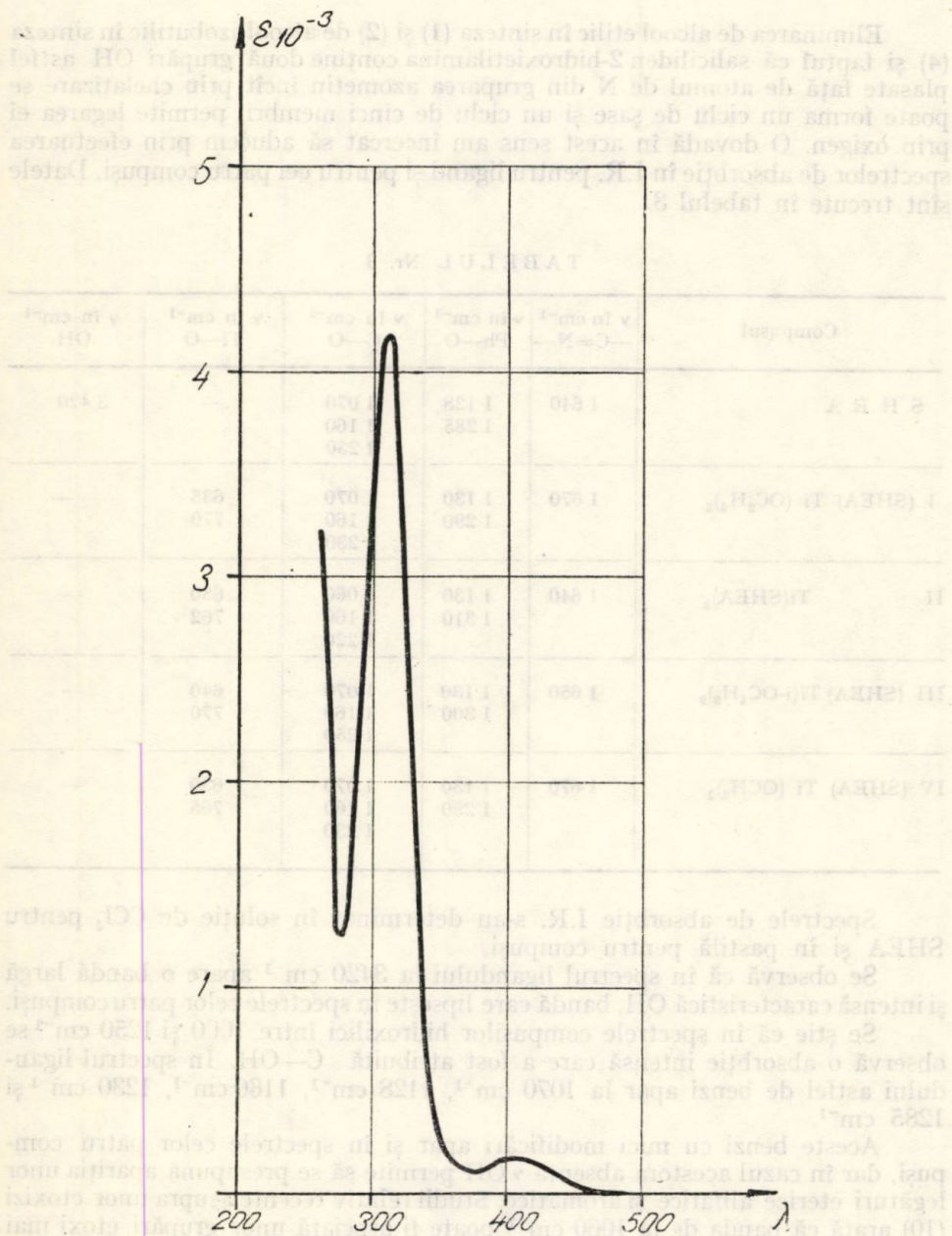


Fig. V — Spectrul de absorbție al SHEA în DMF

Spectre de absorbție în infra-roșu

Eliminarea de alcool etilic în sinteza (1) și (2) de alcool izobutilic în sinteza (4) și faptul că saliciliden 2-hidroxietilamina conține două grupări OH astfel plasate față de atomul de N din gruparea azometin încît prin chelatizare se poate forma un ciclu de șase și un ciclu de cinci membri, permite legarea ei prin oxigen. O dovadă în acest sens am încercat să aducem prin efectuarea spectrelor de absorbție în I.R. pentru ligand și pentru cei patru compuși. Datele sînt trecute în tabelul 3.

TABELUL Nr. 3

Compusul	ν în cm^{-1} —C=N—	ν în cm^{-1} Ph—O	ν în cm^{-1} C—O	ν în cm^{-1} Ti—O	ν în cm^{-1} OH
S H E A	1 640	1 128 1 285	1 070 1 160 1 230	—	3 420
I (SHEA) Ti (OC ₂ H ₅) ₂	1 670	1 130 1 290	1 070 1 160 1 230	635 770	—
II Ti(SHEA) ₂	1 640	1 130 1 310	1 060 1 160 1 220	630 762	—
III (SHEA) Ti(i-OC ₄ H ₉) ₂	1 650	1 130 1 300	1 070 1 160 1 250	640 770	—
IV (SHEA) Ti (OCH ₃) ₂	1 670	1 130 1 290	1 070 1 160 1 230	630 765	—

Spectrele de absorbție I.R. s-au determinat în soluție de CCl₄ pentru SHEA și în pastilă pentru compuși.

Se observă că în spectrul ligandului la 3420 cm^{-1} apare o bandă largă și intensă caracteristică OH, bandă care lipsește în spectrele celor patru compuși.

Se știe că în spectrele compușilor hidroxicili între 1000 și 1250 cm^{-1} se observă o absorbție intensă care a fost atribuită C—OH. În spectrul ligandului astfel de benzi apar la 1070 cm^{-1} , 1128 cm^{-1} , 1160 cm^{-1} , 1230 cm^{-1} și 1285 cm^{-1} .

Aceste benzi cu mici modificări apar și în spectrele celor patru compuși, dar în cazul acestora absența ν OH permite să se presupună apariția unor legături eterice alifaticе și aromatice. Studii relativ recente asupra unor etoxizi (10) arată că banda de la 1060 cm^{-1} poate fi asociată unor grupări etoxi mai greu hidrolizabile.

Între 1290 cm^{-1} și 1310 cm^{-1} apar pentru cei patru compuși frecvențe caracteristice grupării eterice aromatice. Frecvența grupării azometin apare în ligand la 1640 cm^{-1} iar în compuși între 1640 cm^{-1} și 1670 cm^{-1} așa cum prevăd datele din literatură (11).

Pentru legarea titanului prin oxigen pledează apariția unor benzi noi în spectrele compușilor între 630 cm^{-1} și 640 cm^{-1} și respectiv între 762 cm^{-1} și 770 cm^{-1} benzi, care au fost atribuite (10) unor legături $\text{Ti}-\text{O}$.

Catedra de chimie anorganică

15—XI—1969

BIBLIOGRAFIE

1. — Ia Ui Cijuan, I. A. Savici, A. V. Lapițkii, V. P. Samorukov, L. G. Titov, Vestnik. Moskv. Univ. 3, 40, (1960).
2. — Ia Ui Cijuan, A. V. Lapițkii și I. A. Savici, Vestnik. Moskv. Univ. 4, 73 (1960).
3. — V. A. Kogan, O. A. Osipov, V. I. Minkin și V. P. Sokolov, Zh. Neorg. Khim. 10, 83 (1965).
4. — A. D. Gornovskii, V. I. Minkin, O. A. Osipov, V. T. Paniușkin, L. K. Isaeva și M. I. Kneazhanskii, Neorg. Khim. 12, 2443, (1967).
5. — D. M. Puri și R. C. Mehrotra, J. Indian, Chem. Soc. 39, 499, (1962).
6. — P. Prashar și J. P. Tandon, J. Less. Common. metals 3, 541, (1967).
7. — Takeshi Yohun, Ikiro Kijina, Yuza Masuda, Ivakichi Sugiyama, Kogyo Kagaku Zasshi, 62, 77, (1959).
8. — B. A. Arbusov și F. G. Isaeva, Zhur. Obshchei Khim. 22, 566 (1952).
9. — A. B. Thomas și E. G. Rochow J. Am. Chem. Soc. 79, 1843 (1957).
10. — C. G. Banadaugh, D. C. Bradley, J. Lewis și I. M. Thomas J. Chem. Soc. 2601, (1961).
11. — F. H. Snyder Anal. Chem 35, 193 (1963).

ПРОИЗВОДНЫЕ ОРТОТИТАНАТЫ С ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В реакции между ортотитанатом этила и салицилиден -2- оксиэтиламином, этокси-, группы могут быть замещены частично или полностью, в связи с молярным отношением 1:1 или 1:2. Были получены два твердых соединения (SHEA) $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (I) — оранжевое и $\text{Ti}(\text{SHEA})_2$ (II) — желтое. В результате подобной реакции, из ортотитаната изобутила было получено желто-оранжевое соединение.

Этоксигруппы соединений (I) можно заметить метоксигруппами; получается красно-кирпичное соединение.

Были определены молекулярные веса, электропроводность, получены спектры в инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой областях, с целью выяснения строения полученных соединений.

SCHIFF BASES DERIVATIVES OF THE ORTHOTITANIC ACID ESTERS

ABSTRACT

In the reaction between ethyl-orthotitanate and saliciliden — 2 hydroxyethylamine, the ethoxy groups can be partially or totally substituted, in function of the reaction developing in the 1 : 1 or 1 : 2 molar ratio. Two solid compounds — orange (SHEA) $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (I) and yellow $\text{Ti}(\text{SHEA})_2$ (II) — were obtained. By a similar reaction, yellow — orange (SHEA) $\text{Ti}(\text{i-OC}_4\text{H}_9)_2$ (III) was obtained.

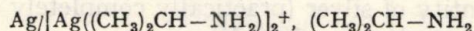
The ethoxy groups of the compound I may be substituted by methoxy groups, obtaining the brick-red compound (SHEA). $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2$ (IV).

In order to formulate these compounds, their molecular weight, electroconductibility, IR spectra and in the visible and U.V. spectra were determined.

STUDY IN THE FORMATION OF COMPLEX COMBINATIONS OF SOME BIVALENT METALS AGAINST ISOPROPYLAMINE IN AQUEOUS SOLUTION

GRIGORE POPA and VASILE MAGEARU

A new electrode of the second kind was produced the "metal-complex" type:



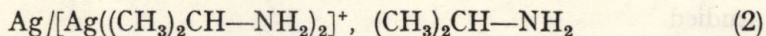
reversible against isopropylamine. By means of this electrode the concentration of the free isopropylamine were determined in the presence of the Zn(II), Cd(II), Co(II) and Ni(II) complexes with ipropylamine. Formation curves of the Bjerrum type were drawn and then the successive constants of the complexes studied were calculated.

In order to extend the possibilities of studying complex combinations in solution, in the previous papers [1—5] a series of new electrodes of the "metal-complex" type were produced:



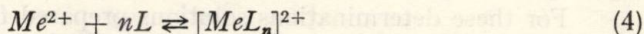
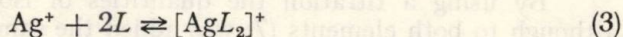
which are reversible with respect to the ligand L , that forms together with the Me^{a+} ions, the little dissociated complex $[\text{MeL}_p]^{(a-pb)+}$

In the present paper the electrode:



was used for studying the formation of some complex combinations with isopropylamine in an aqueous solution.

Thus, the equilibrium established between competitive systems [6] has been used:



in which $L = (\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{NH}_2$ and $\text{Me} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Co}, \text{Ni}$.

The potential of the electrode (2) is given by:

$$E = E_{\text{Ag}/[\text{AgL}_2]^+}^0 - (2RT/F) \ln[L] \quad (5)$$

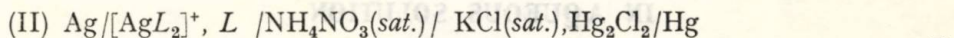
in which $E_{\text{Ag}/[\text{AgL}_2]^+}^0$ and is the standard potential of the electrode.

In order to avoid the previous determination and calculation of this standard potential, one can make use of one of the variants presented in the notes [1] and [3] when we used the relation:

$$\lg[L]_{\text{III}} = \frac{E_{\text{II}} - E_{\text{III}}}{0.11832} + \lg(C_L)_{\text{II}} \quad (25^\circ\text{C}) \quad (6)$$

for the calculation of the concentration of free isopropylamine.

In the relation (6) E_{II} and E_{III} are e.m.f. of the cells:



with a constant diffusion potential.

The total quantity of silver (practically completely complexed) in both cells is equal and very low ($\sim 10^{-5}$ M).

Thus cell (II) is taken as a standard element and gives the e.m.f. value corresponding to the total concentration of the isopropylamine C_L (the concentration of the isopropylamine included in the silver complex is almost negligible).

Having found the equilibrium concentration of the isopropylamine for a series of total concentrations of isopropylamine and Me^{2+} we can calculate the values of the ligand number:

$$\bar{n} = \frac{C_L - [L]}{C_{\text{Me}^{2+}}} \quad (8)$$

and then plot the $\bar{n}-p[L]$ formation curves of the Bjerrum type [7] from which we can determine the successive formation constants of the complexes studied.

EXPERIMENTAL

By using a titration the quantities of isopropylamine were varied, although to both elements (7) was added the same volume of solution.

For these determinations solutions prepared from p.a. Merck and U C B (Belgium) purity substances in doubly distilled water were used.

The ionic strength of the solutions was maintained constant at the value of $\mu = 2$ mole l^{-1} with NH_4NO_3 .

The cells were thermostatted at a constant temperature of $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$, and the e.m.f. was measured by means of a VEB—Messtechnik Mellenbach potentiometer with a ± 0.1 mV precision.

The experimental data obtained are listed in tables 1—4.

TABLE 1

Experimental data obtained for the

 $\text{Zn}^{2+} - (\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{NH}_2$ system. $25^\circ\text{C}; \mu=2(\text{NH}_4\text{NO}_3)$

$C_{\text{Zn}^{2+}}$ moli/l	C_L moli/l	$-\Delta E =$ $= E_{II} - E_{III}$ (V)	[L]	$p[L]$	$\bar{n}$
0,1237	0,03313	0,1850	0,000896	3,048	0,261
0,1225	0,06561	0,1938	0,001895	2,825	0,523
0,1213	0,09746	0,1995	0,001987	2,702	0,787
0,1190	0,15930	0,2051	0,002911	2,536	1,314
0,1157	0,24787	0,2070	0,004365	2,360	2,105
0,1136	0,30420	0,2015	0,005964	2,225	2,625
0,1116	0,35852	0,1911	0,008611	2,065	3,135
0,1106	0,38496	0,1797	0,011550	1,938	3,376
0,1096	0,41903	0,1657	0,016200	1,791	3,601
0,1087	0,34646	0,1424	0,027110	1,567	3,766
0,1000	0,48640	0,0993	0,070060	1,155	3,891
0,1041	0,55771	0,0664	0,152670	0,816	3,894
0,1025	0,50341	0,0552	0,205500	0,687	3,882

TABLE 2

Experimental data obtained for the

 $\text{Cd}^{2+} - (\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{NH}_2$ system. $25^\circ\text{C}; \mu=2(\text{NH}_4\text{NO}_3)$

$C_{\text{Cd}^{2+}}$ moli/l	C_L moli/l	$-\Delta E =$ $= E_{II} - E_{III}$ (V)	[L]	$p[L]$	$\bar{n}$
0,2450	0,06561	0,2213	0,000874	3,059	0,207
0,2381	0,15930	0,2181	0,002259	2,646	0,659
0,2314	0,24787	0,2072	0,004348	2,363	1,052
0,2273	0,30420	0,1969	0,006524	2,185	1,310
0,2174	0,43646	0,1687	0,016227	1,790	1,933
0,2083	0,55770	0,1394	0,036730	1,434	2,501
0,2000	0,66921	0,1106	0,077320	1,112	2,959
0,1923	0,77220	0,0876	0,139750	0,855	3,289
0,1852	0,86753	0,0407	0,219610	0,658	3,498
0,1786	0,95607	0,0565	0,317430	0,498	3,575
0,1726	1,03847	0,0484	0,403810	0,394	3,682
0,1666	1,11540	0,0417	0,494350	0,306	3,728
0,1562	1,25482	0,0323	0,668000	0,175	3,757

TABLE 3

Experimental data obtained for the

 $\text{Co}^{2+} - (\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{NH}_2$ system. $25^\circ\text{C}; \mu=2(\text{NH}_4\text{NO}_3)$

$C_{\text{Co}^{2+}}$ moli/l	C_L moli/l	$-\Delta E =$ $= E_{II} - E_{III}$ (V)	[L]	$p[L]$	$\bar{n}$
0,1470	0,06561	0,1493	0,003604	2,443	0,421
0,1442	0,12870	0,1396	0,008444	2,074	0,854
0,1428	0,15931	0,1330	0,011889	1,925	1,032
0,1388	0,24787	0,1139	0,026851	1,571	1,590
0,1364	0,30422	0,1043	0,039742	1,401	1,939
0,1304	0,43646	0,0818	0,088441	1,053	2,668
0,1250	0,55770	0,0643	0,159030	0,799	3,189
0,1200	0,66921	0,0516	0,244510	0,612	3,529
0,1154	0,77220	0,0307	0,348940	0,457	3,668
0,1111	0,86753	0,0337	0,449420	0,347	3,763
0,1071	0,95606	0,0290	0,542910	0,265	4,857
0,1034	1,03847	0,0252	0,635020	0,197	3,902
0,0937	1,25482	0,0179	0,884750	0,530	3,949

TABLE 4

Experimental data obtained for the

 $\text{Ni}^{2+} - (\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{NH}_2$ system. $25^\circ\text{C}; \mu=2(\text{NH}_4\text{NO}_3)$

$C_{\text{Ni}^{2+}}$ moli/l	C_L moli/l	$-\Delta E =$ $= E_{II} - E_{III}$ (V)	[L]	$p[L]$	$\bar{n}$
0,2450	0,06561	0,2353	0,000665	3,177	0,265
0,2381	0,15931	0,2357	0,001602	2,795	0,662
0,2313	0,24787	0,2237	0,003151	2,502	1,053
0,2273	0,30422	0,2147	0,004610	2,336	1,318
0,2177	0,43646	0,1919	0,010321	1,986	1,961
0,2083	0,55779	0,1658	0,021945	1,659	2,572
0,2000	0,66921	0,1395	0,043991	1,356	3,126
0,1923	0,77220	0,1149	0,082024	1,086	3,589
0,1852	0,86753	0,0949	0,136701	0,864	3,946
0,1785	0,95606	0,0782	0,207850	0,682	4,192
0,1724	1,03847	0,0663	0,287740	0,546	4,372
0,1666	1,11540	0,0570	0,366730	0,436	4,494
0,1562	1,25482	0,0438	0,544300	0,264	4,548

Discussion

In fig. 1 there are drawn the formation curves of the already studied complexes together with the formation curve of the $[AgL_2]$ electrodic complexes studied in a previous paper [8]. From a graph of the formation curves on a large scale we have determined the approximate successive formation constants:

$$\lg k_n = p[L]_{\bar{n}=n-1/2} \quad (9)$$

We have then used Bjerrum's method [7] to correct these constants. The values obtained for the stability constants of the studied complexes are given in table 5.

As one can see, the formation curves of the Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} — $(CH_3)_2CH-NH_2$ systems, show according to the domain of concentrations studied the formation in solution of a group of 4 complexes.

For the system Ni^{2+} — $(CH_3)_2CH-NH_2$ the formation curve shows that in this solution there exists a complex $[Ni((CH_3)_2CH-NH_2)_5]^{2+}$, which

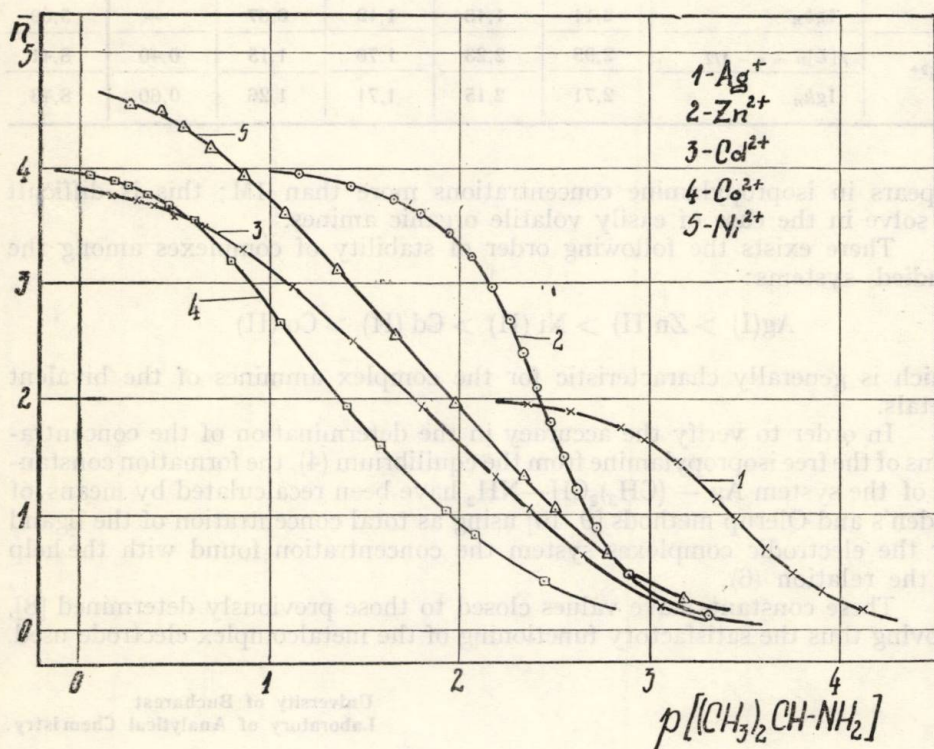


Fig. 1 Formation curves of the M_e — isopropylamine systems.

TABLE 5

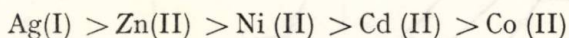
Values of the formation constants of the

 $\text{Me}^{2+} - (\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{NH}_2$ systems.25°C; $\mu=2(\text{NH}_4\text{NO}_3)$

Me^{2+}	n	1	2	3	4	5	$\lg \beta_N$
Zn^{2+}	$p[L]\bar{n} = n - 1/2$	2,84	2,49	2,26 §	1,86	—	9,45
	$\lg k_n$	2,37	2,30	2,47	2,30	—	9,44
Cd^{2+}	$p[L]\bar{n} = n - 1/2$	2,76	2,06	1,43	0,65	—	6,91
	$\lg k_n$	2,55	2,02	1,50	0,83	—	6,90
Co^{2+}	$p[L]\bar{n} = n - 1/2$	2,35	2,35	1,62	1,14	—	5,69
	$\lg k_n$	2,14	1,48	1,19	0,87	—	5,69
Ni^{2+}	$p[L]\bar{n} = n - 1/2$	2,93	2,23	1,70	1,15	0,40	8,41
	$\lg k_n$	2,71	2,15	1,71	1,26	0,60	8,43

appears in isopropylamine concentrations more than 1M; this is difficult to solve in the case of easily volatile organic amines.

There exists the following order of stability of complexes among the studied systems:



which is generally characteristic for the complex amines of the bivalent metals.

In order to verify the accuracy in the determination of the concentrations of the free isopropylamine from the equilibrium (4), the formation constants of the system $\text{Ag} - (\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{NH}_2$ have been recalculated by means of Leden's and Olerup methods [9, 10] using as total concentration of the ligand for the electrodic complexes system the concentration found with the help of the relation (6).

These constants have values closed to those previously determined [8], proving thus the satisfactory functioning of the metalcomplex electrode used.

University of Bucharest
Laboratory of Analytical Chemistry.

REFERENCES

- [1] C. Luca, V. Magearu, Gr. Popa. *J. Electroanal. Chem.*, 12, 45 (1966).
- [2] V. Magearu, C. Luca, M. Teodorescu. *J. Electroanal. Chem.*, 12, 148 (1966).
- [3] C. Luca. *Bull. Soc. Chim. France*, 7, 2556 (1967).
- [4] Gr. Popa, V. Magearu, C. Luca. *J. Electroanal. Chem.*, 17, 335 (1968).
- [5] Gr. Popa, V. Magearu. *Rev. Roumaine Chim.*, 12, 1107 (1967).
- [6] F. Rossotti, H. Rossotti. „The Determination of Stability Constants”, Mac Graw-Hill Book Co, 1961.
- [7] J. Bjerrum. “Metal Ammine Formation in Aqueous Solutions” Haase, Copenhagen, 1957.
- [8] Gr. Popa, V. Magearu. *Anal. Univ. București.*, 17 (2), 40 (1968).
- [9] I. Leden. *Z. phys. Chem.*, A. 188, 160 (1941).
- [10] H. Olerup. “Disertation”, Lund, 1944.

CERCETĂRI ASUPRA HIDROLIZEI AMIDELOR HIDROLIZA ALCALINĂ A UNOR AMIDE SECUNDARE DERIVATE DE LA 2,5-DIMETIL FENILACETAMIDĂ

DINU ZĂVOIANU, FLOREA COCU și DANIELA POP

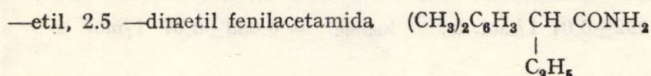
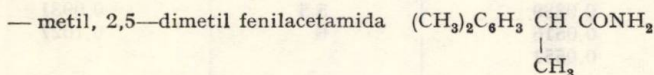
Într-o serie de lucrări (1, 2) s-a urmărit comportarea la hidroliza alcalina a unor nitrili aromatici și a amidelor corespunzătoare în scopul stabilirii unor relații privind influența diversilor substituenți aflați în apropierea centrului de reacție asupra constantelor de viteză și a parametrilor de activare.

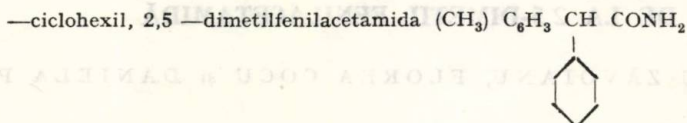
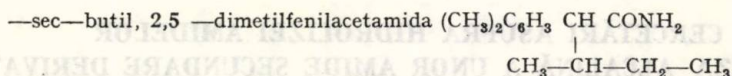
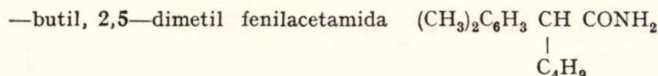
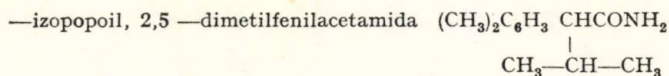
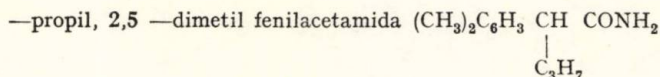
S-a constatat că structura amidelor influențează în mod oarecum diferit de structura nitrililor, și anume starea inițială a reacției este mult mai apropiată de starea de tranziție din punct de vedere energetic în cazul amidelor, tocmai din cauza aglomerării grupărilor atomice în jurul centrului de reacție. Atât în cazul hidrolizei nitrililor aromatici, cât și în cazul hidrolizei amidelor corespunzătoare, se fac simțite două efecte sterice și anume: efectul de volum pentru primii termeni ai seriilor și efectul de inhibiție sterică a solvării stării de tranziție pentru ceilalți termeni.

Continuându-se cercetările asupra hidrolizei alcaline a aminelor (3), s-a observat că în cazul amidelor secundare derivate de la fenilacetamida, radicalii ramificați care se afla situați în poziția alfa față de gruparea funcțională amida se comporta diferit în funcție de greutatea lor moleculară care poate limita rotirea liberă în jurul legăturii $C_\alpha - C_\beta$. În cazul amidelor terțiare derivate de la fenilacetamida se pune în evidență efectul de volum care determină pierderea de mișcări libere în procesul activării, ducând astfel la diminuarea parametrilor de activare, entalpia de activare și entropia de activare.

În lucrarea de față se prezintă rezultatele obținute în cazul unor amide secundare derivate de la 2,5-dimetil fenilacetamida. Sinteza lor s-a făcut după metoda hidrolizei nitrililor cu acid polifosforic (4).

Amidele care se studiază din punct de vedere cinetic sînt următoarele:





Hidroliza lor alcalină s-a făcut după tehnica experimentală cunoscută (5), rezultatele fiind consemnate în tabelele 1—2, coloanele având următoarea semnificație:

t — timp, h

x — cantitatea de amoniac degajată la momentul t, exprimată în moli/l;

k_2 — constanta de viteză a reacțiilor bimoleculare calculată după ecuația:

$$k_2 = \frac{1}{t(b-a)} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)}$$

în care:

a — x este concentrația de nitril, moli/l;

b — x este concentrația de KOH, moli/l;

TABELUL Nr. 1

Hidroliza seriei alfa alchil 2,5-dimetil fenilacetamidei la 99,8°C

a = 0,2480 moli/l; b = 0,9980 moli/l

Metil, 2,5-dimetil fenilacetamida		Etil, 2,5-dimetilfenilacetamida	
t, h	x	t, h	x
0	0	0	0
1	0,0222	3	0,0491
1,5	0,0334	5	0,0816
2	0,0389	5,5	0,0931
2,5	0,0516	6	0,1027
3	0,0551		

$k_{\text{mediu}} = 0,092 \pm 0,01 \text{ l/mol. h}; k_{\text{mediu}} = 0,088 \pm 0,01 \text{ l/mol h.}$

Tabela 1 (continuare)

Propil, 2,5-dimetil fenilacetamida		Butil, 2,5-dimetilfenilacetamida	
t, h	x	t, h	x
0	0	0	0
0,5	0,0106	1	0,0182
1	0,0172	1,5	0,0237
1,5	0,0317	2	0,0333
2,5	0,0434	2,5	0,0379
3,5	0,0570		

$$k_{\text{mediu}} = 0,081 \pm 0,01 \text{ l/mol} \cdot \text{h}; \quad k_{\text{mediu}} = 0,070 \pm 0,01 \text{ l/mol} \cdot \text{h}$$

Izopropil, 2,5-dimetil fenilacetamida		Sec-butil, 2,5-dimetil fenilacetamida		Ciclohexil, 2,5-dimetil fenilacetamida	
t, h	x	t, h	x	t, h	x
0	0	0	0	0	0
9,5	0,0708	7	0,0202	3	0,0020
11	0,0748	8	0,0213	8	0,0041
12	0,0758	10	0,0243	11	0,0051
13	0,0779	115	0,0253		

$$k_{\text{mediu}} = 0,032 \pm 0,01 \text{ l/mol} \cdot \text{h}; \quad k_{\text{mediu}} = 0,010 \pm 0,01 \text{ l/mol} \cdot \text{h}; \quad k_{\text{mediu}} = 0,002 \pm 0,01 \text{ l/mol} \cdot \text{h};$$

TABELUL Nr. 2

Hidroliza seriei alfa alchil 2,5-dimetil fenilacetamidei la 117°C

$$a = 0,2480 \text{ moli/l};$$

$$b = 0,9980 \text{ moli/l}$$

Metil, 2,5-dimetil fenilacetamida		Etil, 2,5-dimetil fenilacetamida	
t, h	x	t, h	x
0	0	0	0
1	0,0470	1	0,0424
1,5	0,0591	2	0,0808
2	0,0809	2,5	0,0859
2,5	0,0879	3	0,0990
3	0,1011	3,5	0,1010
		4	0,1132

$$k_{\text{mediu}} = 0,195 \pm 0,01 \text{ l/mol} \cdot \text{h}; \quad k_{\text{mediu}} = 0,172 \pm 0,01 \text{ l/mol} \cdot \text{h};$$

Tabela 2 (continuare)

Propil, 2,5-dimetil fenilacetamida		Butil, 2,5-dimetil fenilacetamida	
t, h	x	t, h	x
0	0	0	0
1,5	0,0546	1	0,0445
2	0,0626	1,5	0,0728
2,5	0,0798	2	0,0819
3	0,0879	2,5	0,0990
4	0,1071	3	0,1061

$$k_{\text{mediu}} = 0,157 \pm 0,01 \text{ l/mol} \cdot \text{h};$$

$$k_{\text{mediu}} = 0,227 \pm 0,011 \text{ l/mol} \cdot \text{h};$$

Izopropil, 2,5-dimetil fenilacetamida		Sec-butil, 2,5-dimetil fenilacetamida		Ciclohexil 2,5-dimetil fenilacetamida	
t, h	x	t, h	x	t, h	x
0	0	0	0	0	0
6	0,0879	7	0,0405	5	0,0202
6,5	0,0889	9	0,0455	8	0,0283
7	0,0900	10	0,0486	8,5	0,0303
8	0,0920	12	0,0526	9	0,0314
8,5	0,0940			9,5	0,034

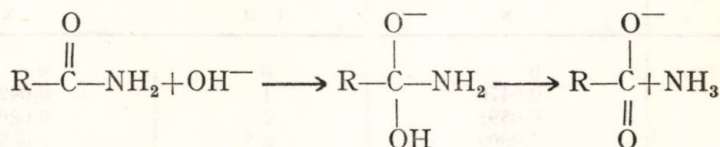
$$k_{\text{mediu}} = 0,067 \pm 0,01 \text{ l/mol} \cdot \text{h};$$

$$k_{\text{mediu}} = 0,022 \pm 0,01 \text{ l/mol} \cdot \text{h};$$

$$k_{\text{mediu}} = 0,015 \pm 0,01 \text{ l/mol} \cdot \text{h};$$

Discutarea rezultatelor

Din datele cinetice înscrise în tabele 1—2, se constată că reacția de hidroliză alcalină a amidelor studiate decurge după ecuația reacțiilor de ordinul II cu mase neechivalente, ceea ce dovedește că treapta determinantă de viteză este atacul nucleofil al ionului OH asupra atomului de carbon al grupării funcționale amida:



În tabela 3 s-au reunit valorile constantelor de viteză, energiilor de activare, entalpiilor de activare și entropiilor de activare care permit examinarea mai amănunțită a comportării la hidroliza alcalină a amidelor secundare derivate de la 2,5-dimetil fenilacetamida.

TABELUL Nr. 3

AMIDA	$k_{99,8^{\circ}\text{C}}$	$k_{117^{\circ}\text{C}}$	$E_{\text{Kcal/mol}}$	$\Delta H^{\ddagger}_{\text{Kcal/mol}}$	$\Delta S^{\ddagger}_{\text{u.e}}$
$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CHCONH}_2$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CH}_3$	0,092	0,195	12,6	11,8	—48
$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CHCONH}_2$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{C}_2\text{H}_5$	0,088	0,172	11,3	10,5	—51
$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CHCONH}_2$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{C}_3\text{H}_7$	0,081	0,157	11,1	10,3	—52
$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COCONH}_2$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{C}_4\text{H}_9$	0,070	0,227	19,1	19,1	—28
$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CHCONH}_2$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3$	0,032	12,7	11,9	11,9	—49
$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CHCONH}_2$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CH}_3-\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5$	0,010	0,022	13,3	12,5	—50
$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CHCONH}_2$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{Cyclohexyl}$	0,002	0,015	34	33,2	— 1

Dacă se examinează valorile constantelor de viteză pentru termenii care au substituenți în poziția alfa față de gruparea funcțională amida, drept radicali n-alchilici, se constată că mărirea greutatei moleculare a radicalului n-alchilic, provoacă o ușoară scădere a vitezei de reacție la hidroliza alcalină. Deosebiri mai nete între constantele de viteză pot fi observate în cazul când substituentul din poziția alfa are o structură ramificată (izopropil, sec-butil sau ciclohexil).

Asupra reactivității amidelor acționează în general o serie de interacțiuni cum sînt:

- interacțiunea între substituenții din apropierea centrului de reacție
- interacțiunea între centrul de reacție și substituenții din imediata vecinătate
- interacțiunea dintre substituenții din apropierea centrului de reacție și moleculele solventului.

Urmărind variația parametrilor de activare din tabela 3 se observă că în cazul 2,5 dimetil etil fenilacetamidei și 2,5 dimetil propil fenilacetamidei

entalpia de activare și entropia de activare prezintă o ușoară scădere față de valorile corespunzătoare ale 2,5 dimetil metil fenilacetamidei, aceasta datorându-se unui efect de volum care determină îngrădirea libertății de mișcare a radicalilor ceea ce favorizează solvatarea stării de tranziție (6, 7, 8).

În cazul amidei cu radical n-butil (2,5-dimetil butil fenilacetamida) se constată o comportare diferită față de ceilalți termeni, și anume entalpia de activare și entropia de activare suferă o creștere față de valorile observate la termenii anteriori. Aceasta arată că în starea de tranziție radicalii își păstrează libertatea de mișcare, libertate de mișcare care se datorește conformații pseudo ciclice adoptate de radicalul n-butil, ce se poate astfel roti în jurul legăturii $C_\alpha - C_\beta$ împiedicând accesul moleculelor solventului la centrul de reacție. (vezi fig. 1.)

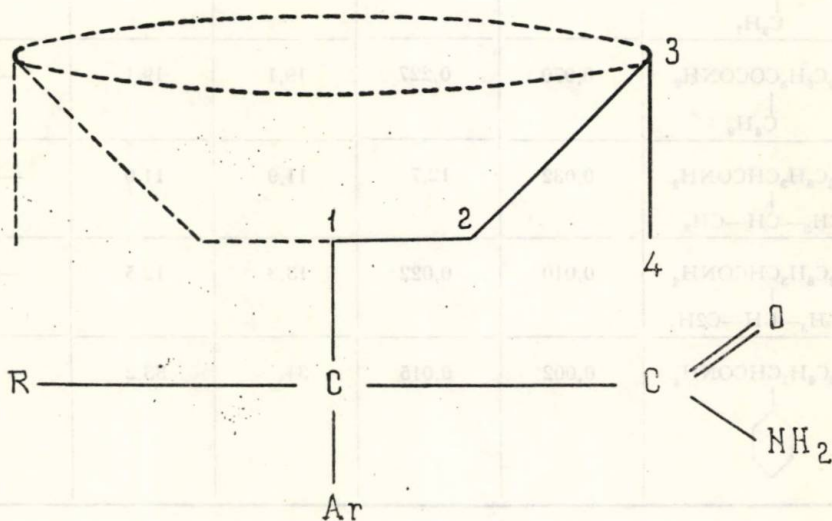


Fig. 1.

Examinarea parametrilor de activare în cazul amidelor cu substituenți ramificați arată că pentru primii doi termeni (2,5 dimetil izopropil fenilacetamida și 2,5 dimetil sec-butil fenilacetamida) nu există deosebiri între valorile entalpiilor de activare și entropiilor de activare atât ale lor cât și față de valorile termenului inițial (2,5 dimetil metil fenilacetamida). Valorile entalpiilor de activare și entropiilor de activare pentru acești doi termeni arată îngrădirea libertății de mișcare a radicalilor, deci favorizarea solvării stării de tranziție.

În cazul 2,5 dimetil ciclohexil fenilacetamidei se constată valori anormale de ridicate pentru energia de activare, entalpia de activare și entropia de activare. Probabil, radicalul ciclohexil se poate roti liber în jurul legăturii $C_\alpha - C_\beta$ și în felul acesta accesul moleculelor solventului la centrul de reacție (grupa funcțională amida) este redus ceea ce provoacă creșterea substanțială a entropiei de activare.

În concluzie în lucrarea de față s-au pus în evidență efectele sterice care se manifestă în reacția de hidroliză alcalină la seria amidelor derivate de la 2,5-dimetil fenilacetamida.

Laboratorul de chimie organică
Facultatea de Chimie
Universitatea București

1—VI—1969

BIBLIOGRAFIE

1. E. Angelescu, G. Vasiliu, D. Zăvoianu: Studii și cercetări de chimie, Acad. R.P.R., 3 485 (1965).
2. D. Zăvoianu și F. Cocu. Rev. Chimie, 18 587, (1967).
3. D. Zăvoianu, F. Cocu și D. Pop. Rev. Chimie 21. 9. 527. (1970)
4. F. Cocu, Rev. Chimie, 17 740, (1966).
5. E. Angelescu, G. Vasiliu, D. Zăvoianu și F. Nan. Studii și cercetări de chimie, Acad. R.P.R., 3, 459, (1961)
6. N. B. Chapman, J. Shorter și J. F. Utley. J. Chem. Soc. 12, 1291, (1963).
7. K. Bowden, Chapman, N. B. și J. Shorter. J. Chem. Soc. 11, 5239, (1963).
8. K. Bowden, N. B. Chapman și J. Shorter. J. Chem. Soc. 9, 3370, (1964).

RECHERCHES SUR L'HYDROLISE DES AMIDES L'HYDROLISE ALCALINE DES AMIDES SECONDAIRES DÉRIVÉE DE 2,5 DIMETHYL PHÉNYLACÉTAMIDE

RÉSUMÉ

On étudie le comportement dans la réaction d'hydrolise alcaline des amides secondaires dérivées de 2,5-di méthyl phénylacétamide, à l'aide des constantes de vitesse et des paramètres d'activation. En, general, ces amides se comportent tout à fait comme certaines amides tertiares dérivées de phénylacétamide, le groupe méthyl exerçant les mêmes influences stériques que dans le cas des substituants qui se trouvent dans la position alpha par rapport au groupement fonctionnel.

ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA DÉCOMPOSITION DE L'HYDRAZINE SUR DES FILAMENTS DE FER

D. FĂTU et E. SEGAL

On présente les résultats obtenus à l'étude cinétique de la décomposition de l'hydrazine sur des filaments de fer. Les données expérimentales peuvent être interprétées en considérant valable le mécanisme Langmuir-Hinshelwood.

A la suite des études cinétiques de la décomposition catalytique de l'hydrazine⁽¹⁾, on présente les résultats obtenus en utilisant comme catalyseurs des filaments de fer.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Le filament a été confectionné avec du fil de fer de diamètre 0,5 mm. L'hydrazine a été préparée avec la méthode proposée par Audrieth².

On a échauffé le filament avec du courant continu et, pour évaluer la température, on a utilisé le diagramme de dépendance du rapport R_t/R_0 en fonction de la température, où R_t et R_0 représentent les valeurs de la résistance du filament aux températures t et 0°C . Cette façon d'évaluer la température est avantageuse parce que le diagramme d'étalonnement $R_t/R_0 = f(t)$ dépend seulement de la nature du filament et non de ses dimensions.

Pour mesurer la résistance du filament à de différentes températures dans le but de tracer la courbe d'étalonnement, on a utilisé le montage de la figure 1. La résistance du filament a été calculée avec la formule $R_f = R_e \frac{U_f}{U_e}$, où R_e représente la résistance étalon, de valeur proche à celle du filament; U_f et U_e — les chutes de tension sur la résistance de filament, respectivement sur la résistance étalon. Le réacteur (fig. 2) est constitué par un vase de verre rasotermes de volume 645 cm^3 , dans le col duquel on a soudé quatre fils de wolfram pour l'échauffement du filament et pour mesurer la température du gaz pendant la réaction.

La résistance du filament pendant la réaction, nécessaire pour en déterminer la température à l'aide de la courbe d'étalonnement, a été mesurée par la méthode volt — ampèremétrique.

On a utilisé un voltmètre, un ampèremètre et un millivoltmètre Tesla de classe de précision 0,5, et un potentiomètre type Métra.

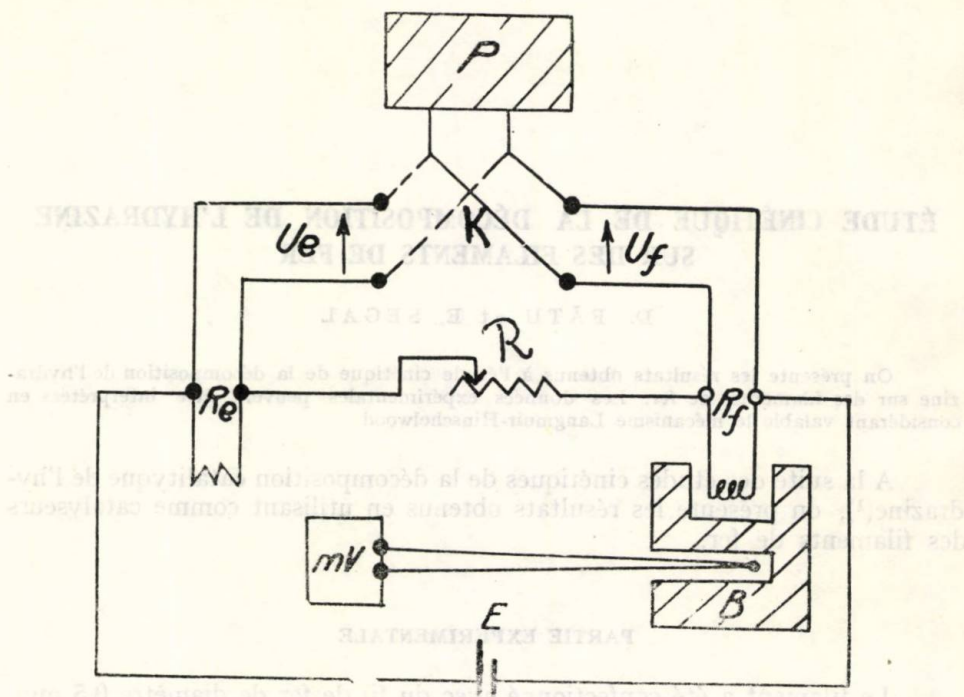


Fig. 1. — Schéma pour mesurer la résistance du filament. P: potentiomètre; K: commutateur; R: rhéostat; R_e : résistance étalon; R_f : résistance de filament; mV: millivoltmètre du thermocouple; B: bloc de cuivre chauffé électriquement; E: accumulateur.

L'augmentation de la pression dans le réacteur a été mesurée avec un manomètre différentiel à huile de silicone, dont le dénivèlement pendant la réaction a été mesuré à l'aide d'un cathétomètre de précision 10^{-2} mm.

Pour évacuer le réacteur et dégazer le filament, on a réalisé un vacuum d'ordre, de grandeur 10^{-7} torr, à l'aide d'une installation formée par une pompe rotative, une pompe de diffusion type IFA et des pièges de refroidissement à azote liquide. Pour le contrôle du vacuum, on a utilisé un vacuomètre type V.I.T. — 1 A.

Résultats et discussions

La figure 3 représente les isothermes qui décrivent la variation de la pression du mélange de gazes dans le réacteur avec le temps, pour une valeur initiale de la pression de l'hydrazine de 1,52 mm col. Hg.

Le traitement de ces courbes par la méthode différentielle, dans le but d'évaluer les paramètres cinétiques de la décomposition, a conduit à une valeur moyenne de l'ordre de réaction égale à 1,30. La dépendance des cons.

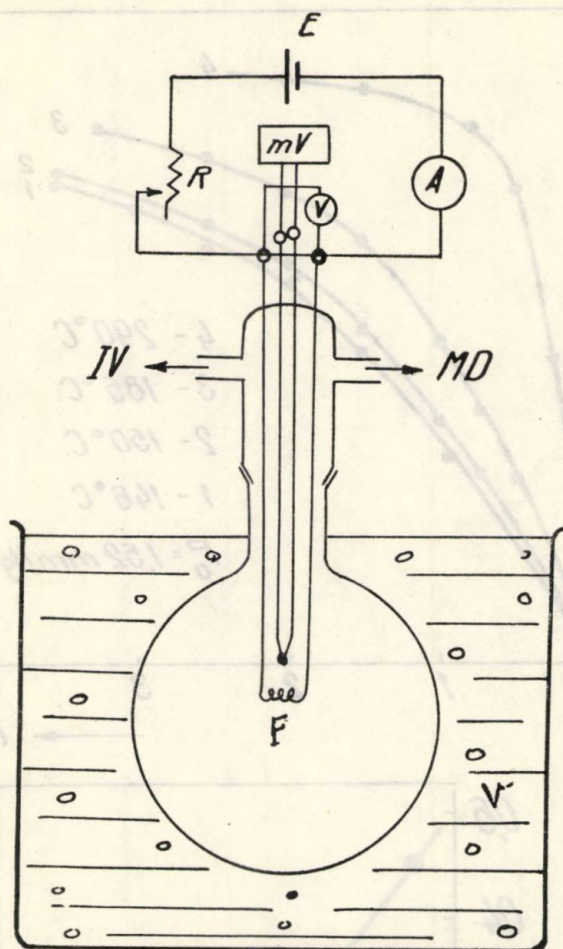


Fig. 2 — Schéma du réacteur F: filament; V: vase rempli de glace pour thermostat; IV: installation de vide; MD: manomètre différentiel à huile de silicone; A: ampèremètre; V: voltmètre; mV: millivoltmètre du thermocouple; R: rhéostat; E: source de courant.

tantes cinétiques de la température est décrite par l'équation d'Arrhenius, conformément à la figure 4.

L'énergie d'activation, résultée de la pente de la droite, est égale à $E = 6,8$ Kcal/môle, et de l'ordonnée en origine on déduit pour le facteur préexponentiel la valeur de $27 \text{ (mm col Hg)}^{-0,30} \text{ s}^{-1}$.

Dans la figure 5, on présente les isothermes de décomposition pour deux valeurs de la pression initiale, à la température de 150°C .

Si la pression initiale de l'hydrazine est égale à $2,6 \text{ mm col Hg}$, la valeur de l'ordre de réaction sera plus réduite et égale à l'unité.

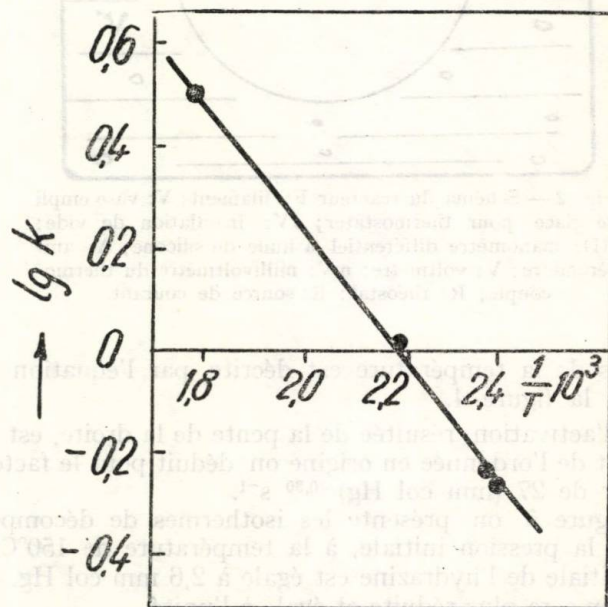
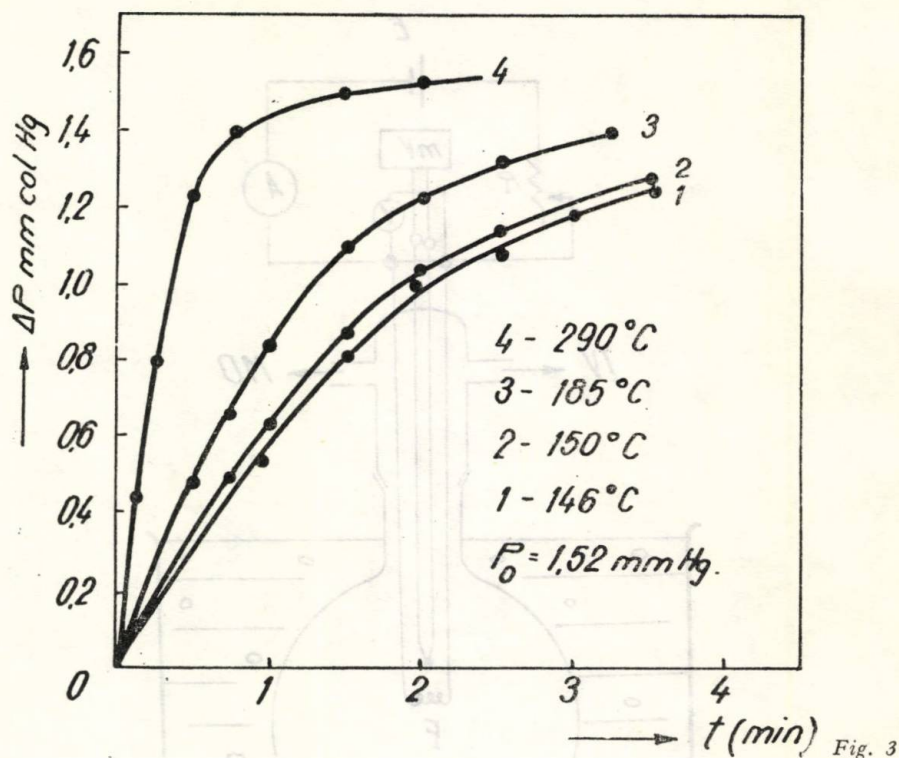


Fig. 4

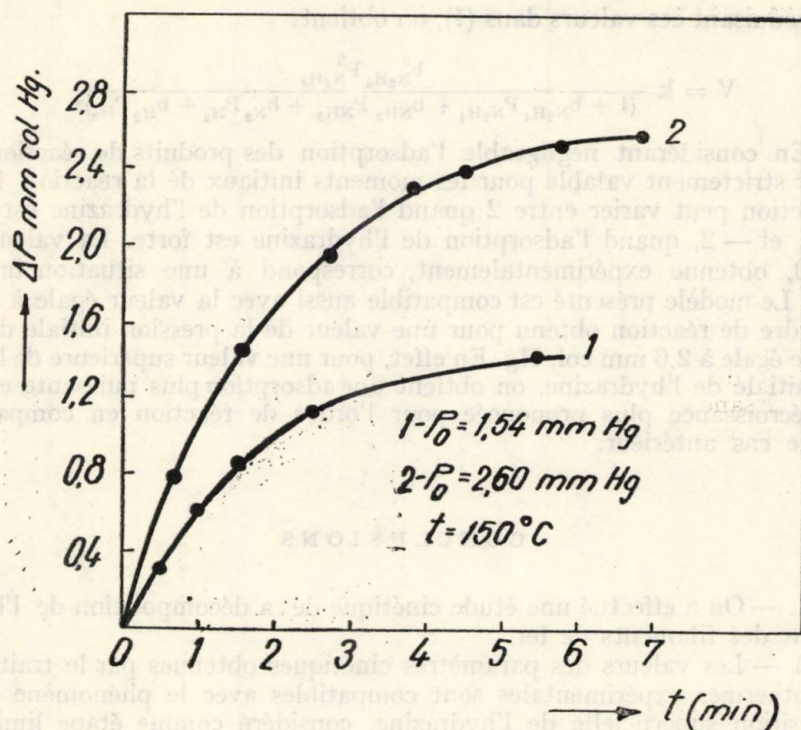
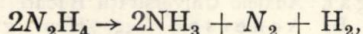


Fig. 5

Dans ce qui suit, on essaie d'interpréter les résultats obtenus en considérant comme étape limitante la réaction superficielle de décomposition de l'hydrazine dans la phase adsorbée. On suppose que le filament a une surface homogène et que l'adsorption est largmuirienne. Dans ces conditions, étant donné que la réaction a lieu conformément à l'équation chimique⁽¹⁾:



a vitesse de réaction peut être exprimée sous la forme⁽³⁾:

$$v = k\theta_{\text{N}_2\text{H}_4}^2 \theta_0^2 \quad (1)$$

où k représente la constante cinétique de la réaction superficielle, $\theta_{\text{N}_2\text{H}_4}$ — la fraction de surface couverte de hydrazine et θ_0 — la fraction de surface libre.

Etant donné que

$$\theta_{\text{N}_2\text{H}_4} = \frac{b_{\text{N}_2\text{H}_4} P_{\text{N}_2\text{H}_4}}{1 + b_{\text{N}_2\text{H}_4} P_{\text{N}_2\text{H}_4} + b_{\text{NH}_3} P_{\text{NH}_3} + b_{\text{N}_2} P_{\text{N}_2} + b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}} \quad (2)$$

$$\theta_0 = \frac{1}{1 + b_{\text{N}_2\text{H}_4} P_{\text{N}_2\text{H}_4} + b_{\text{NH}_3} P_{\text{NH}_3} + b_{\text{N}_2} P_{\text{N}_2} + b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}} \quad (3)$$

en introduisant ces valeurs dans (1), on obtient :

$$V = k \frac{b_{N_2H_4}^2 P_{N_2H_4}^2}{(1 + b_{N_2H_4} P_{N_2H_4} + b_{NH_3} P_{NH_3} + b_{N_2} P_{N_2} + b_{H_2} P_{H_2})^4} \quad (4)$$

En considérant négligeable l'adsorption des produits de réaction — ce qui est strictement valable pour les moments initiaux de la réaction, l'ordre de réaction peut varier entre 2 quand l'adsorption de l'hydrazine est négligeable, et — 2, quand l'adsorption de l'hydrazine est forte. La valeur $n = 1,30$, obtenue expérimentalement, correspond à une situation intermédiaire. Le modèle présenté est compatible aussi avec la valeur égale à l'unité de l'ordre de réaction obtenu pour une valeur de la pression initiale de l'hydrazine égale à 2,6 mm col. Hg. En effet, pour une valeur supérieure de la pression initiale de l'hydrazine, on obtient une adsorption plus puissante et donc une décroissance plus prononcée pour l'ordre de réaction en comparaison avec le cas antérieur.

CONCLUSIONS

1. — On a effectué une étude cinétique de la décomposition de l'hydrazine sur des filaments de fer.

2. — Les valeurs des paramètres cinétiques obtenues par le traitement des isothermes expérimentales sont compatibles avec le phénomène de décomposition superficielle de l'hydrazine, considéré comme étape limitante.

Chaire de théorie cinétique de la matière et de cinétique chimique

4—VII—1969

BIBLIOGRAPHIE

1. — D. Fătu et E. Segal, Analele Universității București, Seria Chimie (sous presse)
2. — L. F. Audrieth et B. Acherson Ogg, „Himia ghidrazina“ Moskva I.L. 1954 p. 50
3. — S. L. Kiperman, Vvedenie v kinetiku gheterozhennih kataliticeskih reakcii, Moskva, Izdatelstvo Nauka 1964, p. 134.

DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ A PALADIULUI DIN ALIAJE, FOLOSIND CA REACTIVI CROMOCITROMINA BH ȘI CROMOLAN ORANGE

V. CROITORU și V. RUSU

Lucrarea prezintă rezultatele obținute la aplicarea a doi reactori organici, cromocitromina BH și cromolan orange pentru determinarea spectrofotometrică a paladiului din două aliaje ce conțin paladiu alături de alte metale platinice.

Dacă se cercetează materialul bibliografic privitor la metodele colorimetrice și spectrofotometrice se constată că puține dintre aceste metode au fost aplicate. Dintre cele aplicate pe diverse materiale se pot cita:

Determinarea paladiului din aliajele de titan folosind ca reactiv clorura stanoasă. (1)

Metoda spectrofotometrică ce utilizează 8-mercaptochinolina a fost aplicată la determinarea paladiului din oțeluri. (2)

Folosind ca reactivi de culoare 2-nitro-1-naftol, autorii au aplicat metoda spectrofotometrică instituită la determinarea paladiului din aliajele de uraniu. (3)

Reactivii: 1-nitrozo-2-naftol și 2-nitrozo-1 naftol au permis dozarea paladiului din aliajele de titan. (4)

Reacția pe care o dă paladiul cu 1-(2-piridilazo)-2-naftol a fost utilizată pentru determinarea spectrofotometrică a urmelor de paladiu din aur. (5)

Reactivul organic Crisofenina G dă o reacție de culoare sensibilă cu paladiul, iar metoda spectrofotometrică instituită a fost aplicată cu rezultate bune la determinarea paladiului din aliaje în prezență de argint, aur, platină, iridiu și rhodiu. (6)

În continuarea cercetărilor noastre, prezentăm în lucrarea de față doi reactivi organici, comocitromina BH și cromolan orange, care au permis instituirea de metode ce au fost aplicate la determinarea paladiului din două aliaje în prezență de platină, iridiu și rhodiu.

Acești doi coloranți, formează cu paladiul compuși colorați stabili, ce au maxime de absorbție corespunzătoare lungimilor de undă: compusul

Pd.-cromocitromina BH are absorbție maximă la $\lambda = 470 \text{ m}\mu$ iar compasul Pd.-cromolan orange la $\lambda = 530 \text{ m}\mu$. Ambele metode permit dozarea paladiului în mediul acid, $\text{pH} = 2-3$ și prezintă selectivitate pentru un număr mare de elemente printre care și metalele platinice, fapt care a dat posibilitatea aplicării lor pe aliaje de paladiu.

Modul de lucru

În ambele cazuri au fost trasate curbele extincție — concentrație (fig. 1 și 2) utilizând o soluție de clorură de paladiu cu $T_{\text{Pd}} = 105 \text{ }\mu\text{g/cm}$. Reactivii au fost preparați în soluție apoasă. Deoarece metoda ce folosește cromocitromina BH nu necesită un exces de reactiv, soluția de reactiv a fost de concentrație $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Soluția de cromolan orange a avut concentrația 0,2%. În ambele cazuri pentru trasarea curbelor etalon s-au folosit 4 cmc. reactiv.

Au fost analizate două aliaje de paladiu: aliajul I cu un conținut în paladiu de 95,22%, 3,08% platină și 1,70% iridiu și rhodiu și aliajul II ce conține 33,22% paladiu, 65% platină și 1,70% iridiu și rhodiu.

Aliajele au fost dezagregate foarte ușor, folosind ca dezagregant apa regală; acidul azotic a fost complet îndepărtat prin reluare de trei ori cu acid clorhidric concentrat și evaporare la sec.

Determinarea paladiului din cele două aliaje s-a făcut atât gravimetric, utilizând ca reactiv soluție alcoolică 1% de dimetilgloximă cât și prin metodele spectrofotometrice ce întrebuințează reactivii amintiți mai sus.

Pentru determinări s-au luat probe din soluția obținută la dezagregare și adusă la balon cotat de 100 cmc. Probele au fost preparate în balonase cotate de 25 cmc, la care s-au adăugat reactivii în concentrația necesară și s-au măsurat extincțiile la spectrofotometric V.S.U.-1. Din curbele de etalonare s-au calculat cantitățile de paladiu din probă și apoi procentul în paladiu din aliaj.

În tabelele 1, 2 și 3 sînt trecute rezultatele analizelor, folosind cele trei metode: în tabela 1 sînt date rezultatele metodei gravimetrice, în tabela 2 sînt date rezultatele metodei spectrofotometrice de dozare a paladiului cu reactivul Cromocitromina BH, iar în tabela 3, rezultatele obținute la analiza aliajelor utilizînd drept reactiv cromolan orange.

Analiza rezultatelor obținute demonstrează că ambele metode spectrofotometrice ce folosesc ca reactivi Cromocitromina BH și cromolan orange pot fi utilizate la determinarea paladiului din aliaje în prezență de platină, iridiu și rhodiu. Precizia determinărilor este comparabilă cu cea obținută prin metoda gravimetrică.

Catedra de Chimie Analitică

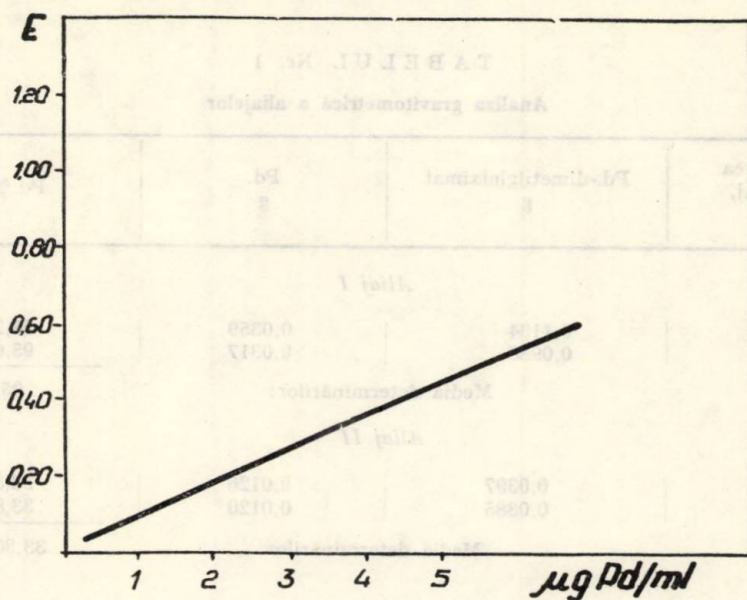


Fig. 1.: Variația extincției funcției de concentrația în paladiu. Reactiv comocitromina BH

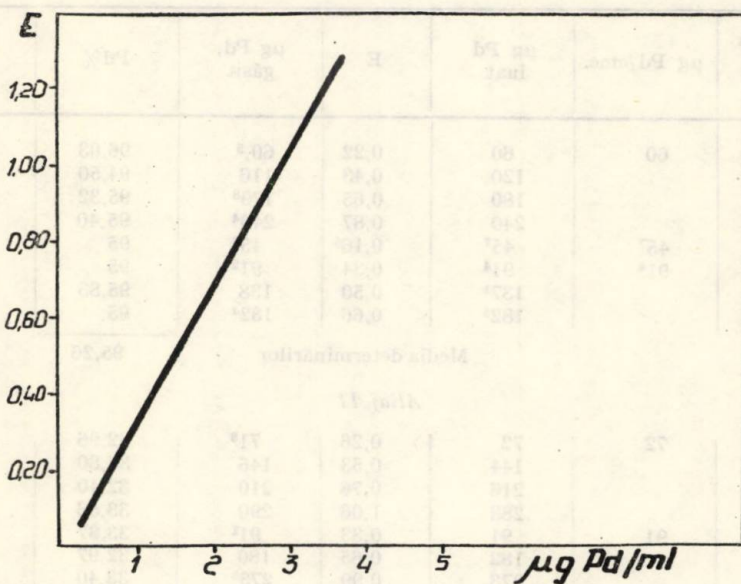


Fig. 2. Variația extincției funcției de concentrația în paladiu. Reactiv cromolan orange

TABELUL Nr. 1
Analiza gravitometrică a aliajelor

Cantitatea de aliaj, g	Pd.-dimetilgloiximat g	Pd. g	Pd.%
<i>Aliaj I</i>			
0,0377	0,1134	0,0359	95,22
0,0339	0,0988	0,0317	95,60
Media determinărilor:			95,41
<i>Aliaj II</i>			
0,0384	0,0397	0,0126	32,80
0,0355	0,0385	0,0120	33,80
Media determinărilor			33,30

TABELUL Nr. 2

Determinarea spectrofotometrică a paladiului folosind ca reactiv cromocitromina BH

Aliaj I

Cantitatea de aliaj, g	μg Pd/cmc.	μg Pd luat	E	μg Pd, găsit	Pd%	Dsf%
0,0063	60	60	0,22	60, ⁵	96,03	+0,81
		120	0,43	116	94,50	—0,72
		180	0,65	179 ⁸	95,32	+0,10
		240	0,87	240 ⁴	95,40	+0,18
0,0048	45 ⁷ 91 ⁴	45 ⁷	0,16 ⁵	45 ⁶	95	—0,22
		91 ⁴	0,34	91 ²	95	—0,22
		137 ¹	0,50	138	95,83	+0,61
		182 ⁸	0,66	182 ⁴	95	—0,22
Media determinărilor					95,26	
Aliaj II						
0,0216	72	72	0,26	71 ⁸	32,96	—0,36
		144	0,53	146	33,80	+0,48
		216	0,76	210	32,40	—0,92
		288	1,06	290	33,56	+0,24
0,0273	91	91	0,33	91 ¹	33,37	+0,05
		182	0,65	180	32,97	—0,35
		273	0,99	273 ⁵	33,40	+0,08
		318 ⁵	1,15	317 ⁸	33,27	—0,05
Media determinărilor					33,22	

TABELUL Nr. 3

Determinarea spectrofotografică a paladiului folosind ca reactiv Cromolan Orange

Aliaj I

Cantitatea de aliaj, g	μgPd/cmc.	μg/Pd luat	E	μg Pd găsit	Pd %	Dsf. %
0,0063	60	60	0,193	59 ⁵	94,44	—0,78
		120	0,39	120 ⁴	95,55	+0,33
		180	0,57 ⁸	178 ⁵	94,44	—0,78
0,0048	45 ⁷	45 ⁷	0,14	45 ⁷	95,22	—
		91 ⁴	0,29 ⁴	90 ⁸	94,60	—0,62
		137 ¹	0,45	136	94,42	—0,80
		Media determinărilor				

Aliaj II

0,0216	72	72	0,24	74	34,26	+0,94
		144	0,47	145	33,56	+0,24
		216	0,70	216	33,32	—
		288	0,93	287 ²	33,24	—0,08
0,0273	91	91	0,29 ⁵	91 ¹	33,36	+0,04
		182	0,58 ⁸	181	33,26	—0,06
		273	0,88	272	33,15	—0,17
		Media determinărilor				33,45

BIBLIOGRAFIE

- (1) Toshio Sawada și Sacae Kato; J. Japan, Metals Sendai 26, 190 (1962)
- (2) Kamori O., Tagadri I., Koike T., Bumseki Kagaku, 14, 702 (1965)
- (3) Ross E. L., Kisser G., Kucera T. E.; Analyt. Chem. 32 1367, (1960)
- (4) Savada T., Kato S.; Japan Analyst, 11, 544 (1962)
- (5) Hayaski M.; J. Chem. Sos. Japan, 81, 1703 (1960)
- (6) Croitoru V., Rusu V.; Anal. Univ. București, 2, 43 (1967).

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ ОПЕРЕДЕЛЕНИЯ Pd(II) ИЗ СПЛАВОВ
С РЕАКТИВАМИ ХРОМОЧИТРОНИНА ВН И ХРОМОЛАН
ОРАНЖЕВЫЙ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Авторы с помощью спектрофотометрических методов определяли палладий, в присутствии иридия и родия.

Точность результатов сравнивается с теми полученными при весовых методах определения палладия с деметилглиохином.

LA DÉTERMINATION SPÉCTROPHOTOMÉTRIQUE DU Pd(II) DES ALLIAGES, EN UTILISANT COMME RÉACTIFS, LA CROMOCITROMINNE BH ET LE CROMOLAN ORANGE

RÉSUMÉ

Les auteurs de cette note ont appliqué deux méthodes spectrophotométrique pour le dosage du palladium en présence de platine, d'iridium et de rhodium.

La précision des résultats obtenus peut être comparée avec la précision obtenue en dosage gravimétrique du palladium avec diméthylglyoxime.

SYNTHETIC AND SPECTROSCOPIC STUDY OF Cu(I) COMPLEXES WITH TRITOLYLPHOSPHINE

M. NEGOIU and P. SPACU

The present paper deals with the preparation of two series of complexes $\text{CuX}(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}$ and $\text{CuX}(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PO}$ where $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$. The compounds have been characterized by elementary chemical analysis, melting point, conductivity measurements, UV, IR and visible spectra.

There have been also determined the magnetical properties and molecular masses of the complex combinations obtained.

Investigations on the Cu(I) complexes with tertiary phosphines and arsines made us conclude as to the existence of several types of complexes. Complexes with the metal: ligand ratio 1 : 4, 1 : 3, 1 : 2 and 1 : 1 (1), have been obtained. The salts of bivalent copper are easily reduced by phosphines so that there are no stable Cu(II) compounds with phosphines.

The complex combinations with coordination numbers greater than 1 : 1 are generally less stable as stated by literature (2). The compounds in the present paper confirm this hypothesis i.e. all compounds correspond to the 1 : 1 ratio.

$\text{CuCl}(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}$, $\text{CuBr}(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}$, $\text{CuI}(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}$;

$\text{CuCl}(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PO}$, $\text{CuBr}(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PO}$, $\text{CuI}(\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PO}$.

Results and discussions

The study of the electronic spectra shows that our complex combinations do not absorb in the visible range. This proves the existence of copper on the valence stage 1 i.e. it is a matter of d^{10} electronic configuration where the theory of the crystalline field does not provide for visible absorption bands.

The bands noticed between 230—360 $\text{m}\mu$ may be assigned to the transitions in tritolylphosphine if one considers the data on triphenylphosphine (3).

H. H. Jaffé and M. Orchin (4) reported a single band located in the 230—270 $\text{m}\mu$ range in the spectrum of some arylphosphine.

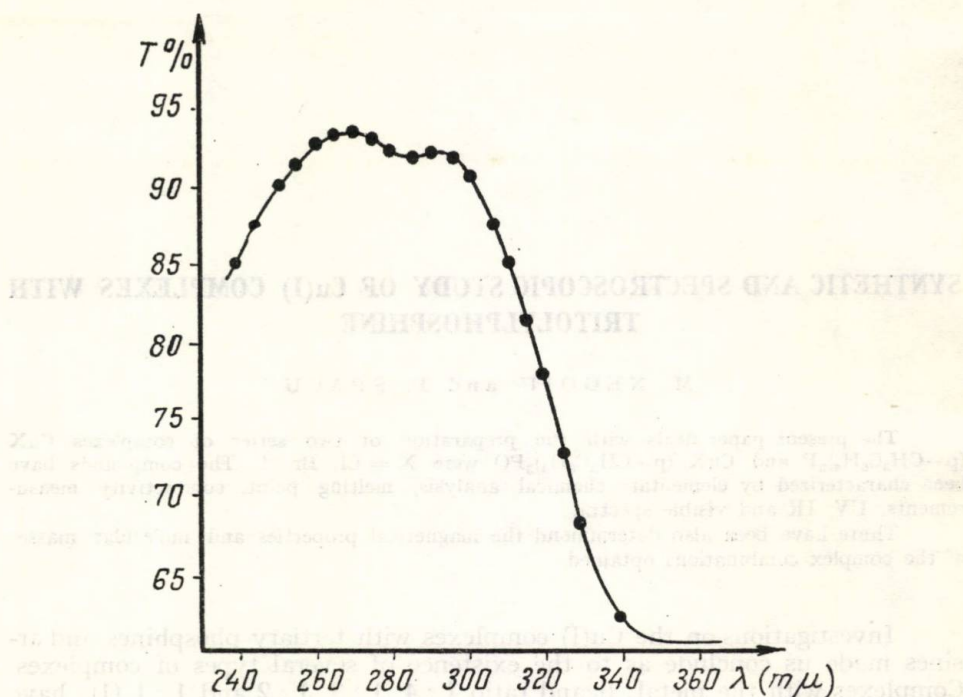


Fig. 1 — Absorption spectrum in U.V. range of $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}$

W. R. Cullen and R. M. Hochstasser (5) find, besides the main band, a secondary one at greater wavelengths. They assign the intense band to a $n - \pi^*$ transition or charge transfer band and the weak band to a transition in the aromatic ring denoted by $\pi \rightarrow \pi^*$.

Our data on the tritolyphosphine equally show the presence of two bands, the former more pronounced at 270 m μ and the latter, weaker, located at 290 m μ (figure 1). The intense band yielded by the $n - \pi^*$ transition implies the excitation of an electron from the uninvolved doublet of the P atom in an antibonding orbital of the benzene nucleus.

The bathochromic shift of both "primary" and "secondary" bands, noticed in the spectrum of the combinations prepared by us, is quoted as evidence for the strong P-Cu bond (8). The phenomenon is similar to that remarked in the triphenylphosphine oxide (6) as well as in other compounds with the phenyl cycle linked to the tetrahedral P atom, where the electron pair of phosphorus is implied to an ever growing extent in the configuration interaction with the aromatic nucleus (7).

Figure 2 shows the absorption bands of $\text{CuCl}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}$ and of $\text{CuBr}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}$ (for every compound the curve shape is the same). The figure enables to notice the shifts of the absorption bands towards wavelengths greater than those of tritolyphosphine (fig. 1).

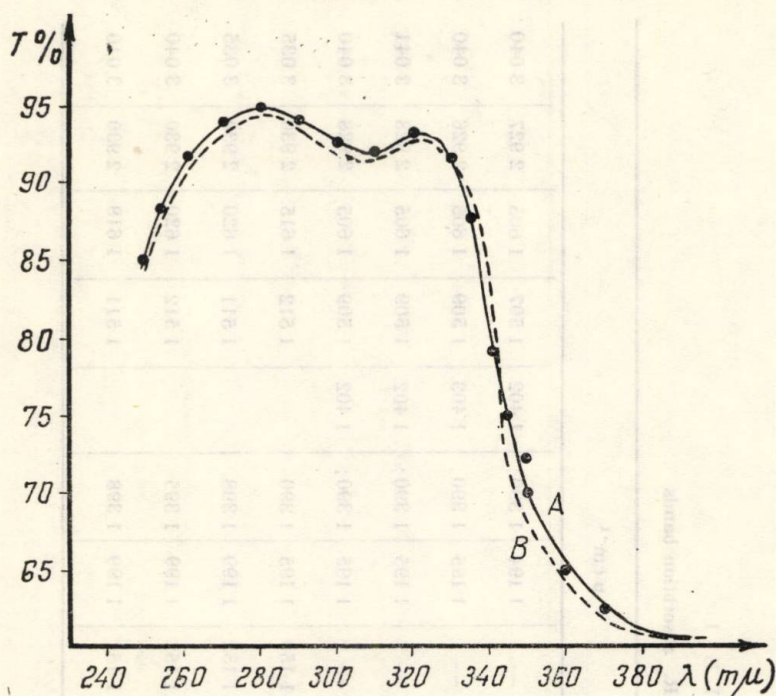


Fig. 2 — Absorption spectrum in U.V. range of:
 $\text{CuCl}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}$ (—); $\text{CuBr}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}$ (----)

The study on IR spectra reveals the following: the IR absorption bands in the $400\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ range may be assigned to vibrations implying especially the $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ groups of the ligand (8).

The maxima and the splittings due to the P atom bond with the central ion are small so that it may be used for the distinction between various complex types (table 1).

On the other hand the combinations with the tritolylphosphine oxide have an additional band at about 1150 cm^{-1} , in agreement with data in the literature (9) which bring as argument for the existence of the respective combinations, even this band.

The determinations of magnetical susceptibility led to the conclusion that all compounds are diamagnetic. This property confirms, besides the other determinations, the existence of the monovalent copper, although the synthesis started from the halides of bivalent copper. This advocates for the reductive properties of phosphines.

The mass molecular determinations, by the Rast method, yielded the values listed in table 2.

TABLE 1
Frequency of the main I. R. absorption bands

No	Compound	$\nu \text{ cm}^{-1}$												
1.	$(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}$	436	523	633	806	1 104	—	1 194	1 390 ;	1 402	1 507	1 605	2 927	3 040
2.	$\text{CuCl}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}$	436	524	634	807	1 105	—	1 195	1 390 ;	1 403	1 509	1 605	2 926	3 040
3.	$\text{CuBr}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}$	436	524	634	807	1 104	—	1 195	1 390 ;	1 402	1 509	1 605	2 928	3 041
4.	$\text{CuI}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}$	436	524	634	806	1 105	—	1 195	1 390 ;	1 402	1 509	1 605	2 928	3 040
5.	$(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PO}$	435	524	638	810	1 109	1 150	1 195	1 390		1 512	1 615	2 930	3 035
6.	$\text{CuCl}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PO}$	436	526	640	812	1 110	1 152	1 199	1 398		1 511	1 620	2 930	3 035
7.	$\text{CuBr}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PO}$	436	526	640	812	1 110	1 152	1 199	1 395		1 512	1 620	2 930	3 040
8.	$\text{CuI}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PO}$	436	528	640	811	1 110	1 151	1 199	1 398		1 511	1 618	2 930	3 040

TABLE 2
Molecular masses

Compound	Molecular mass	
	Theoretical	Experimental
$\text{CuCl}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}$	1613.36	1560.20
$\text{CuBr}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}$	1791.20	1682.12
$\text{CuI}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}$	1979.18	1890.31
$\text{CuCl}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PO}$	1677.37	1573.95
$\text{CuBr}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PO}$	1855.2	1715.02
$\text{CuI}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PO}$	2042.8	1897.99

The determinations show that the complex combinations corresponding to the 1 : 1 metal: ligand ratio, are tetramers, in whole agreement with literature data (8, 10, 11).

The conductivity measurements carried out in nitrobenzene confirm the nonelectrolyte character of the compounds prepared by us.

EXPERIMENTAL

The preparation of p-tolylphosphine and of the p-tolylphosphine oxide has been presented in a previous paper (12).

$[\text{CuX}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3\text{P}]_4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). The respective compounds have been obtained by the refluxing of a suspension of about 0.02 mole CuX in 200 ml benzene for 8–12 h or in chloroform for 1 h, with an equimolar amount of $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}$. A clear solution is obtained in chloroform. After filtering off, the product is washed with ether, recrystallized several times from ethanol until the melting point keeps unchanged.

a) $[\text{CuCl}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}]_4$. Preparation occurred as above. After the first crystallization the melting point was 220–221°C. After several subsequent recrystallizations the melting point gradually increases until it reaches 228–229°C where it keeps unchanged.

b) $[\text{CuBr}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}]_4$. The method has been used for the preparation of this compound. M.p., 252°C.

c) $[\text{CuI}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}]_4$. The compound has been prepared by chloroform refluxing. M.p. = 258°C.

$[\text{CuX}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PO}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). The compounds have been obtained by two methods: either starting from the tritolylphosphine and the respective halide, by refluxing in chloroform for 1 h, or making use of the Daniels method (13) which is more convenient since it proceeds with the complex, corresponding to the phosphine, oxidized with H_2O_2 .

For all six substances, elementary analysis of carbon, hydrogen and halogen has been performed. The resulted data are given in table 3.

TABLE 3
Analytical data

Substance	C%		H%		Cl%		Br%		I%	
	Theoret.	exp.	Theoret.	exp.	Theoret.	exp.	Theoret.	exp.	Theoret.	exp.
$\text{CuCl}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}$	62.48	62	5.24	5.87	8.78	8.54	—	—	—	—
$\text{CuBr}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}$	56.32	55.72	4.72	5.01	—	—	17.84	17.01	—	—
$\text{CuI}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}$	50.97	49.92	4.27	4.28	—	—	—	—	25.64	24.84
$\text{CuCl}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PO}$	60.14	59.70	5.04	5.14	8.46	8.01	—	—	—	—
$\text{CuBr}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PO}$	54.38	53.72	4.52	4.82	—	—	17.22	16.81	—	—
$\text{CuI}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PO}$	49.37	48.50	4.14	4.20	—	—	—	—	24.84	24.20

Spectrophotometric measurements. The visible and UV reflexion spectra have been studied with an VSU₁ spectrophotometer, in the 230–630 nm range, the magnesium oxide being the reference standard.

The IR spectra in the presence of KBr have been obtained with the UR₁₀ spectrophotometer, in the 400–3200 cm⁻¹ range.

Magnetical susceptibility. The measurements were carried out in solid state with a Gouy balance, at room temperature.

Conductometric measurements were performed in complex 0.001 M solutions in nitrobenzene, with the Conductometer of the type Conductometer III (Czechoslovakia).

REFERENCES

1. R. S. Nyholm, J. Chem. Soc. 1257 (1952)
2. R. C. Cass, G. E. Coates, R. G. Hayter, J. Chem. Soc. 4007 (1955)
3. G. Shaw, J. K. Beccousall, R. M. Canadine, R. Murray, Chem. Comm., 425 (1966).
4. H. H. Jaffé, M. Orchin "Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy" Wiley, New-York, 497 (1962)
5. W. R. Cullen, R. M. Hochstasser, J. Mol. Spectroscopy 5, 118 (1960)
6. H. H. Jaffé, J. Chem. Phys. 22, 1430 (1954)
7. H. Schindlbauer, Spectrochim. Acta 20, 1143 (1964)
8. G. Costa, E. Reisenhofer, L. Stefani, J. Inorg. Nuclear. Chem. 27 (12) 2581-5 (1965)
9. F. A. Cotton, R. D. Barnes, E. Bannister, J. Chem. Soc. 2199 (1960)
10. F. Cariati, L. Naldini, Gazz. Chim. Ital. 95, 3 (1965)
11. E. W. Abel, R. A. N. Mc. Lean, I. H. Sabherwal, J. Chem. Soc. A., 133 (1969)
12. P. Spacu, M. Negoiu, Analele Univ. Buc. 18 (1) 21 (1969)
13. W. E. Daniels, Inorg. Chem. 3 (12) 1800 1964

STUDII FIZICE ALE COMPUȘILOR DE ZIRCONIU CU DERIVAȚI AZOPIRAZOLONICI

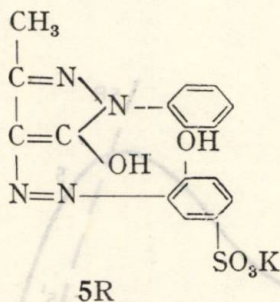
II. Studiu spectrofotometric al reacției zirconiului cu un derivat azopirazolonic

Gr. POPA, D. CRUCERU și C. GREFF

Se studiază reacția ionului de zirconiu cu un reactiv azopirazolonic și anume sarea de potasiu a acidului 1-fenil-3-metil-5-oxo-2-pirazolin-4-ilazo-1'-(2'-hidroxi-5'-benzen sulfonic). Se stabilesc condițiile optime de formare ale compusului și se indică posibilitatea de determinare spectrofotometric a zirconiului cu acest reactiv.

În chimia analitică a zirconiului s-au folosit pînă în prezent, numai pentru determinări gravimetrice și amperometrice, următorii derivați azopirazolonic: tartrazina (1, 2), flavazina L (3,4), și starea disodică a acidului 1-fenil-3-metil-5-oxo-2-pirazolin-4-ilazo-2'-(6', 8'-naftalen sulfonic) (5, 6).

În această lucrare, prezentăm studiul reacției zirconiului cu un nou derivat azopirazolonic și anume sarea de potasiu a acidului 1-fenil-3-metil-5-oxo-2-pirazolin-4-ilazo-1'-(2'-hidroxi-5'-benzen sulfonic) (5R) a cărui formulă este:



Acest reactiv formează, la fel ca și ceilalți derivați azopirazolonic indicați mai sus, un compus greu solubil dar, numai în prezența cantităților mai mari de zirconiu. Spre deosebire de aceștia, reactivul 5R posedă o grupare hidroxil pe nucleul benzenic în poziția orto față de gruparea azo care îi creează reactivului însușiri favorabile să formeze combinații chelate cu ionii de zirconiu. Astfel, în prezența cantităților nu prea mari de ioni de zirconiu, reactivul 5R formează în soluții acide, un compus colorat, solubil la cald,

fapt ce ne-a determinat să-l propunem ca un nou reactiv pentru determinarea spectrofotometrică a zirconiului.

Pentru determinarea spectrofotometrică a zirconiului, sînt cunoscute o serie de metode care folosesc diferiți reactivi organici ca: xilenol orange (7), arsenazo I și arsenazo III (7, 8, 9), 1-(2-piridilazo)-2-naftol (10) și alții. Reactivul propus, prezintă aceleași caracteristici de selectivitate și sensibilitate ca majoritatea reactivilor organici utilizați în determinarea spectrofotometrică a zirconiului. El a mai fost folosit la determinarea spectrofotometrică a paladiului (11).

PARTEA EXPERIMENTALĂ

S-a lucrat cu soluții de $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ și de reactiv $3,2 \cdot 10^{-3}$ M în HCl 0,1 N. Concentrația soluției de zirconiu a fost verificată prin metoda gravimetrică cu tartrazină (1).

Studiile spectrofotometrice s-au făcut pe spectrofotometru Beckman model DB și pe spectrofotometru VSU-1 Carl Zeiss-Jena. Măsurătorile de pH s-au efectuat pe pH-metru MV-11S.

Probele s-au preparat în baloane cotate de 25 cc în care s-au pipetat soluțiile de zirconiu și de reactiv; pH-ul dorit s-a realizat prin pipetarea de diferite cantități de HCl 0,1 N. Baloanele au fost completate apoi la semn cu apă distilată. Prin încălzire, pe baie de apă la temperatura de 80–90°C, zirconiu este complexat integral în decurs de 8–10 minute. După răcirea probelor se măsoară densitatea optică la spectrofotometru.

În figura 1 sînt reprezentate spectrele de absorbție ale reactivului și ale compusului față de solvent (curbele 5R și 5) și a compusului față de reactiv (curba 5').

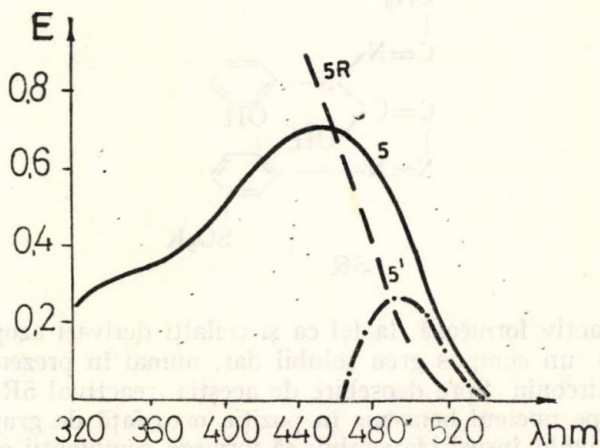


Fig. 1 — Spectrul de absorbție al reactivului (5R), al compusului său (5) față de apă și al compusului față de reactiv (5').

Din această figură se observă că absorbția maximă a compusului de zirconiu cu reactivul 5R se află la $\lambda = 450$ nm dar, cum la această lungime de undă absoarbe și reactivul foarte mult, lungimea de undă favorabilă pentru determinarea zirconului este la $\lambda = 490$ nm. După cum s-a arătat într-o lucrare anterioară (12) în care se redă spectrul de absorbție și în ultra violetul apropiat, compusul reactivului 5R cu zirconul mai prezintă un maxim de absorbție la $\lambda = 310$ nm. Însă, cum reactivul are un minim de absorbție la $\lambda = 290$ nm se poate folosi și această lungime de undă pentru determinarea zirconului.

Prin studiul influenței pH-ului, s-a găsit că pH-ul optim de formare a compusului este cuprins între 1,2—1,6.

Raportul reactiv — zirconiu a fost determinat prin metoda serilor izomolare a lui Job (13), și este, așa cum se vede din figura 2, egal cu 2 : 1.

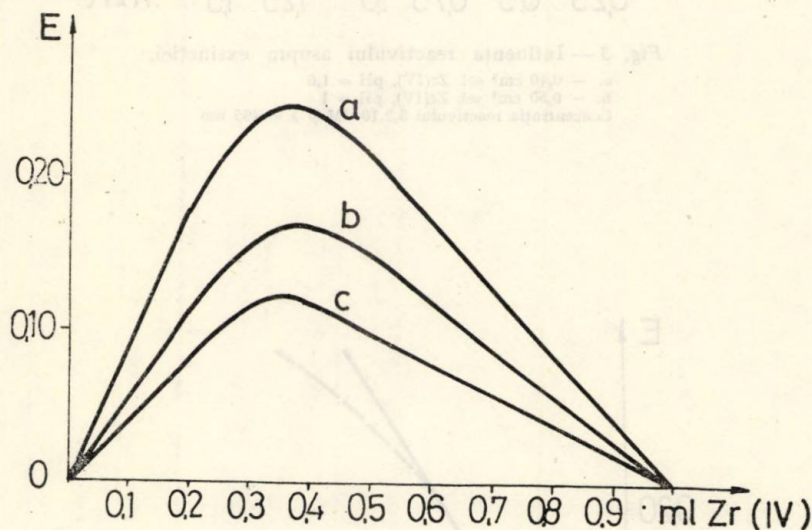


Fig. 2 — Valorile extincțiilor în funcție de compoziția amestecurilor izomolare.

- a. — Sol. $3,2 \cdot 10^{-3} M$ la $\lambda = 490$ nm
- b. — Sol. $3,2 \cdot 10^{-3} M$ la $\lambda = 510$ nm
- c. — Sol. $1,6 \cdot 10^{-3} M$ la $\lambda = 490$ nm

Acest fapt rezultă și din figura 3 unde sînt reprezentate datele obținute prin studierea influenței reactivului asupra formării compusului de zirconiu.

În figura 4 se reprezintă dependența densității optice în funcție de concentrația ionilor de zirconiu. Se constată că la cantități mai mari de $3 \mu g Zr/ml$, densitatea optică nu mai crește proporțional cu cantitatea de zirconiu datorită formării de precipitat insolubil la cald.

Coeficientul molar de absorbție calculat este de 7810 .

Avîndu-se în vedere cele arătate într-o lucrare anterioară (12) și anume că gruparea hidroxil de pe nucleul pirazolic nu ar participa la reacția de for-

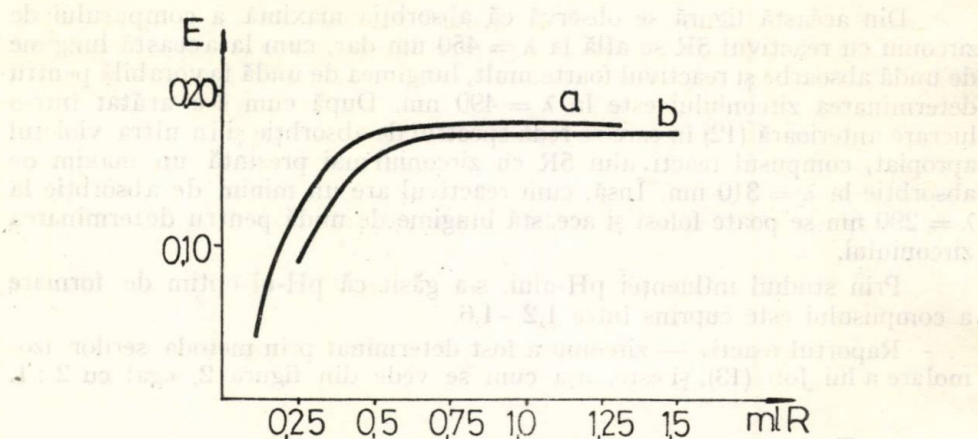


Fig. 3 — Influența reactivului asupra extincției.

a. — 0,40 cm³ sol. Zr(IV), pH = 1,6

b. — 0,50 cm³ sol. Zr(IV), pH = 1

Concentrația reactivului $3,2 \cdot 10^{-3} \text{M}$ și $\lambda = 490 \text{ nm}$

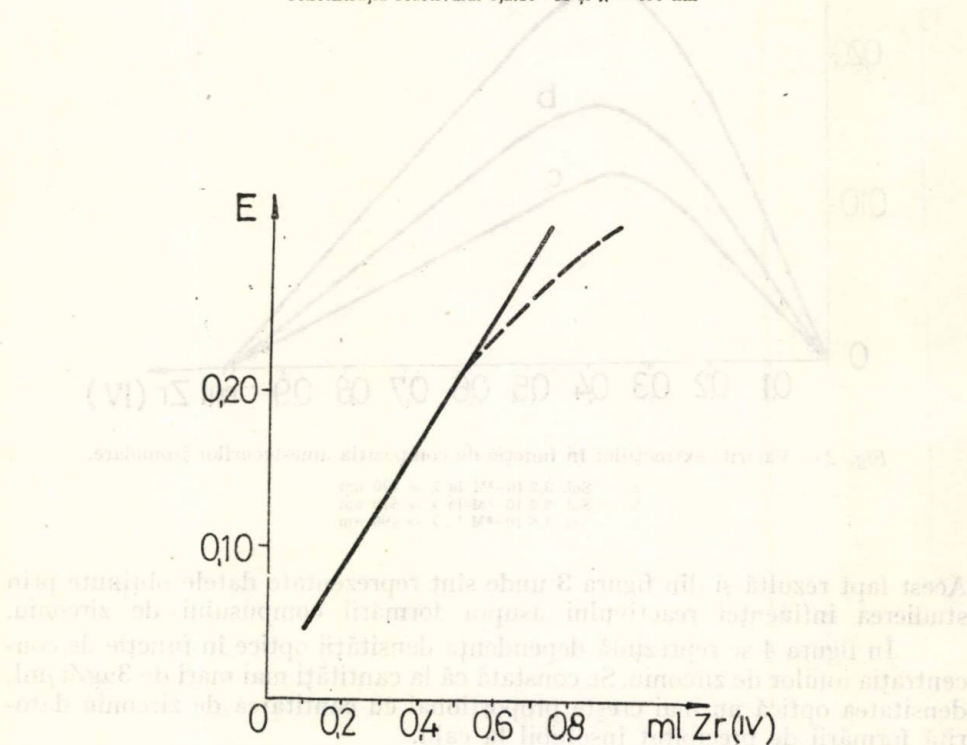
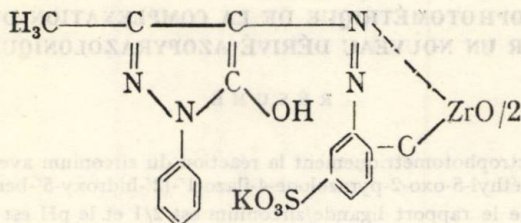


Fig. 4 — Variația extincției în funcție de concentrația Zr(IV). Concentrația sol. Zr(IV) $1,6 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ($T = 145,9 \mu\text{g Zr/cm}^3$), 0,7 cm³ sol. reactiv $3,2 \cdot 10^{-3} \text{M}$, pH = 1,6.

mare a compusului de zirconiu, că zirconiu în soluții clorhidrice, în condițiile la care se lucrează, se găsește sub formă de ioni de zirconil (14) iar raportul de combinare reactiv — zirconiu este 2 : 1, așa cum s-a arătat mai sus, propunem următoarea formulare pentru complexul format:



Complexul care se formează este foarte stabil în timp.

Catedra de chimie analitică
Facultatea de Chimie

25.XI.1969.

BIBLIOGRAFIE

1. Gh. Baiulescu, L. Turcu Anal. Chim. Acta 21, 33(1959)
2. Gr. Popa, D. Negoiu, Gh. Baiulescu. Anal. Chim. Acta 22, 200 (1960)
3. Gr. Popa, Gh. Baiulescu, D. Cruceru, R. Lerch Studii și cercetări de chimie, Acad. R.P.R., IX, 625 (1961).
4. Gr. Popa, D. Negoiu, Gh. Baiulescu, D. Cruceru, Analele Univ. București, Ser. Științ. Nat., Chim. XI (35), 87 (1962).
5. Gr. Popa, Gh. Baiulescu, C. Greff, S. Moldoveanu Anal. Chim. Acta 34, 78 (1966).
6. Gr. Popa, D. Cruceru, Gh. Baiulescu, C. Greff Revista de Chimie 16, 321 (1965).
7. A. K. Babko, V. T. Vasilenko Zavodsk. Lab. 27, 64 (1961).
8. S. V. Savvin Talanta 9, 673 (1961).
9. V. I. Kuznețov, L. M. Budanov, G. V. Matrosov Zavodsk. Lab. 22, 406 (1956).
10. R. Rolf Anal. Chem, 33, 125 (1961).
11. Gh. Baiulescu, C. Greff, F. Dăneț, S. Moldoveanu, Analele Univ. București, Ser. Științ. Nat., Chim. XVI, 151 (1967).
12. Gr. Popa, D. Cruceru, Revista de Chimie 21, 367 (1970)
13. P. Job Ann. Chem 10, 113 (1928).
14. S. V. Elinson, K. I. Petrov, Chimia analitică a zirconiului și hafniului, Ed. științifică, Moscova 1965 p. 25—27.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ $Zr(IV)$ С НОВЫМ АЗОПИРАЗОЛОНОВЫМ ПРОИЗВОДНЫМИ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В настоящей работе было произведено спектрофотометрическое изучение реакции $Zr(IV)$ с калевой солью 1-фенил-3-метил-5-оксо-2-приазолин-4-илазо-1'-(2'-окси-5'-бензенсульфоновый) кислоты.

Были рассчитаны отношение краситель /цирконий равно 2/ 1, а оптимальный pH образование комплекса 1,2—1,6.

Предлагаемый метод позволяет определять цирконий в пределах 0,6—3 мкг Zr/мл.

ÉTUDE SPÉCTROPHOTOMÉTRIQUE DE LA COMPLEXATION DU ZIRCONIUM PAR UN NOUVEAU DÉRIVÉ AZOPYRAZOLONIQUE

R É S U M É

On a étudié spectrophotométriquement la réaction du zirconium avec le sel du potassium. du l'acide 1-phényl-3-méthyl-5-oxo-2-pyrazolone-4-ilazo-1'-(2'-hidroxy-5'-benzéne sulfonique.

On a établie que le rapport ligande/zirconium est 2/1 et le pH est situé entre 1,2—1,6. La loi Lambert — Beer est vérifié entre les limites 0,6—3 μg Zr/ml.

CHIMIA TIOXANTONEI

Sinteza unor derivați de la 2-aminotioxantona

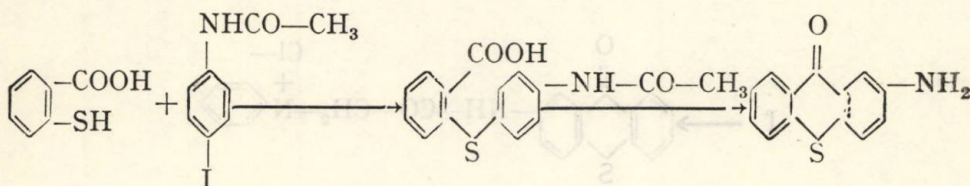
G. VASILIU și N. RĂȘANU

În această lucrare se descrie sinteza unor N-tioxantonil-aminoacetamide-N'-disubstituite și a unor N-tioxantonil-aminopropionamide-N'-disubstituite.

Se prezintă de asemenea sinteza clorurei de N-(2-tioxantonil)-acetamidopiridiniu și a clorurei de N-(2-tioxantonil) — β propianamidopiridiniu.

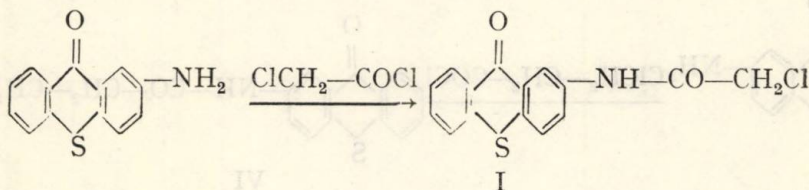
În continuarea unor lucrări (1—4) privind sinteza derivaților substituiți ai tioxantonei prezentăm în această notă prepararea unor N-tioxantonil-amino-acetamide N'-disubstituite și a unor N-tioxantonil-amino-propionamide N'-disubstituite.

Materia primă 2-aminotioxantona a fost preparată prin ciclizarea cu H_2SO_4 conc. a 2-carboxi-4'-aminoacetil-difeniltioeterului obținut printr-o condensare Ullmann din acid tiosalicilic și p-iodoacetanilidă.

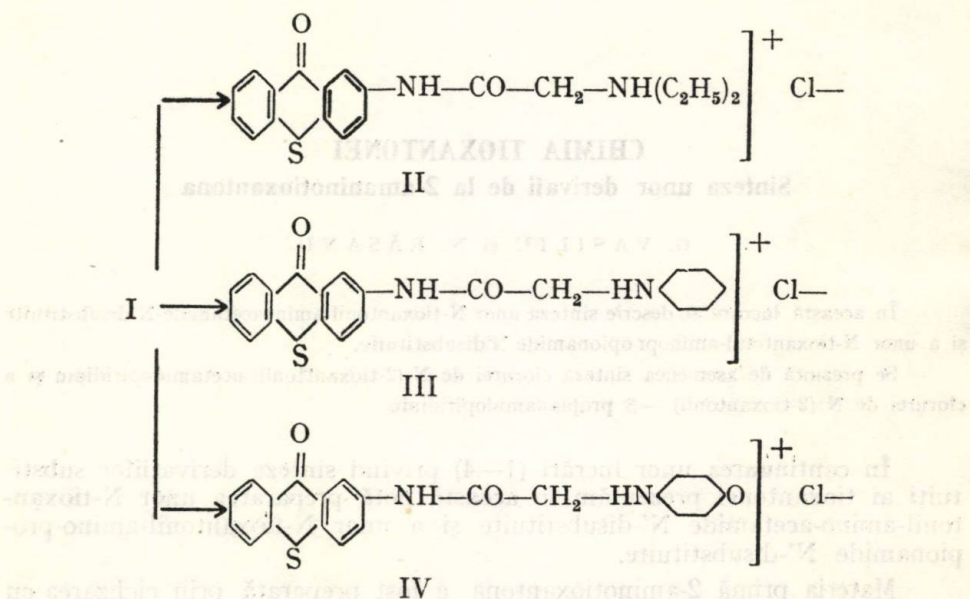


Metodele descrise în literatură (5, 6) pentru prepararea 2-aminotioxantonei se bazează pe reducerea 2-nitrotioxantonei.

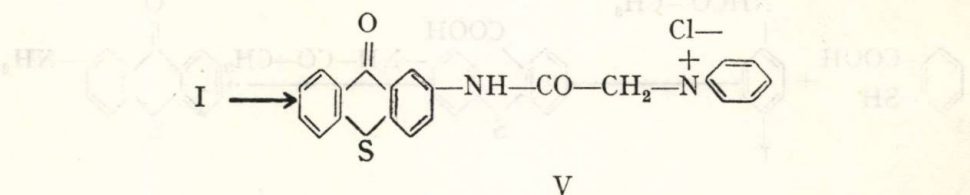
Prin acțiunea clorurei de cloracetil asupra 2-aminotioxantonei în mediu de acid acetic 90% s-a obținut cloracetil-tioxantonil-anilida (I).



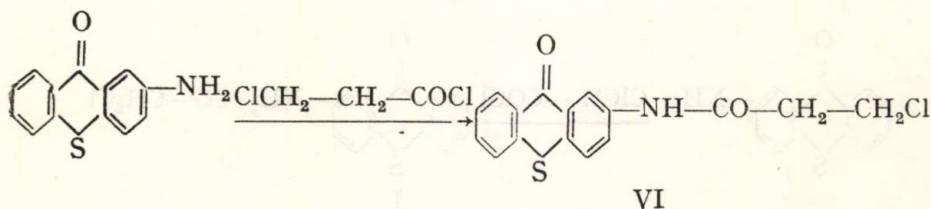
Prin condensarea cloracetil-tioxantonil-anilidei cu dietilamină, piperidină și morfolină se obțin substanțele așteptate care au fost caracterizate sub formă de clorhidrați.

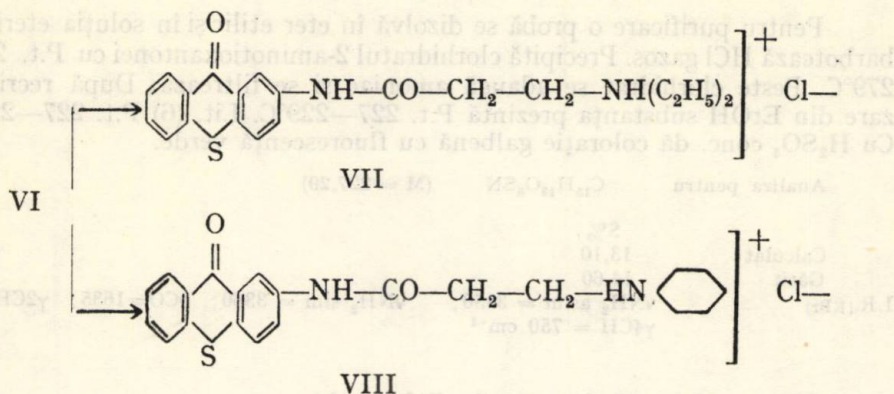


De la I cu piridină s-a obținut sarea de piridiniu corespunzătoare (V).

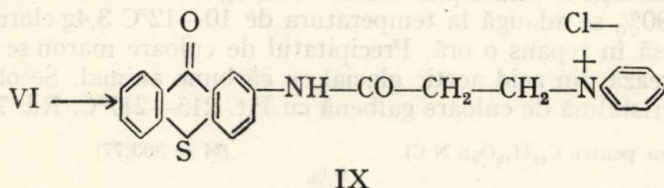


Reacții asemănătoare s-au obținut de la clorpropionil-tioxantonil-anilidă (VI).





Prin tratarea amidei VI cu piridină s-a obținut sarea de piridinui corespunzătoare (IX).



Partea experimentală.

Sinteza 2-carboxi-4'-aminoacetil-difeniltioeterului.

Un amestec format din 4,6 g acid tiosalicilic, 7,8 g p-iodacet-anilidă(7), 5g NaHCO_3 , 0,1 g cupru pulbere în 100 ml dimetilformamidă se refluxează 5 ore. După răcire în amestecul de reacție se adaugă apă și se filtrează. Filtratul se acidulează cu HCl conc. Se depune un precipitat alb care după recristalizare din EtOH — apă 2/1 prezintă P.t. 235—236°C. Se obține 3,6 g (Rd. 42%) cristale albe aciculare.

Analiza pentru	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{S N}$	(M = 287,34).
Calculat	S %	
Găsit	11,15	
	10,80	

I.R.(KBr) $\nu\text{NH} = 3300$; $\nu\text{CO} = 1695$; $\nu\text{CO}(\text{amidic}) = 1670 \text{ cm}^{-1}$.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Peste 34 g 2-carboxi-4'-aminoacetil-difeniltioeter se adaugă 136 ml H_2SO_4 conc. și amestecul se fierbe pe baie de apă două ore. După răcire amestecul se toarnă în apă. Precipitatul format se filtrează și se spală pe filtru cu apă. Precipitatul e tratat apoi cu amoniac, spălat cu apă și recristalizat din EtOH. Prezintă P.t., 224—226°C. Rd. 67% (18 g).

Pentru purificare o probă se dizolvă în eter etilic și în soluția eterică se barbotează HCl gazos. Precipită clorhidratul 2-aminotioxantonei cu P.t. 277—279°C. Peste clorhidrat se adaugă amoniac și se filtrează. După recristalizare din EtOH substanța prezintă P.t. 227—229°C. Lit. (6) P.t. 227—228°C. Cu H₂SO₄ conc. dă colorație galbenă cu fluorescență verde.

Analiza pentru		C ₁₅ H ₁₃ O ₃ SN	(M = 227,29)
	S %		
Calculat	13,10		
Găsit	14,60		
I.R.(KBr)	ν NH ₂ asim = 3450; γ 4CH = 750 cm ⁻¹	ν NH ₂ sim = 3360;	ν CO = 1635; γ 2CH = 825

Sinteza cloracetil-tioxantonilanilidei. (I).

Într-o soluție obținută prin dizolvarea a 7g 2-aminotioxantonă în 300 ml acid acetic 90% se adaugă la temperatura de 10—12°C 3,4g clorură de cloracetil și se lasă în repaus o oră. Precipitatul de culoare maron se filtrează și se recristalizează din acid acetic glacial cu cărbune animal. Se obține o pulbere micro cristalină de culoare galbenă cu P.t. 215—217°C. Rd. 70%.

Analiza pentru C ₁₅ H ₁₀ O ₂ S N Cl		(M = 303,77)
	S %	
Calculat	10,55	
Găsit	9,90	

Sinteza clorhidratului N'-dietilamino-N-(2-tioxantonil)-aminoacetamidei (II).

1g produs I împreună cu 10 ml dietilamină se refluxează slab pe sită 30 minute. După răcire în amestecul de reacție se adaugă apă și se filtrează precipitatul format. După uscare precipitatul e extras cu eter etilic anhidru. În soluția eterică se barbotează HCl gazos. Precipitatul format se filtrează și se usucă la temperatura camerei. Se obține 0,5 g (Rd. 41%) produs cu P.t. 243—244°C. Cu acid sulfuric se obține colorație galbenă cu fluorescență verde.

Analiza pentru		19 H ₂₁ O ₂ S N ₂ Cl	(M = 376,91)
	S %	Cl %	
Calculat	8,50	9,40	
Găsit	8,92	9,96	
I.R.(KBr)	ν CO = 1635;	ν CO(amidic) = 1700;	ν NH = 3440 cm ⁻¹

Sinteza clorhidratului N'-piperidino-N-(2-tioxantonil)-aminoacetamidei (III)

Produsul se obține prin condensarea cloracetil-tioxantonil-anilidei (1g) cu piperidină (10 ml). Se lucrează analog ca pentru sinteza produsului descris anterior. Rd. 75%. Substanța prezintă P.t. 271—273°C. Cu acidul sulfuric conc. dă colorație galbenă cu fluorescență verde.

Analiza pentru	$C_{20}H_{21}O_2S \ N_2Cl$	(M = 388,92)
	S% Cl%	
Calculat	8,24 9,11	
Găsit	8,43 8,73	

Sinteza clorhidratului N'-morfolino-N-(2-tioxantonil)-aminoacetamidei (IV)

Produsul se obține prin condensarea cloracetil-tioxantonil-anilidei (Ig) cu morfolină (10 ml). Rd. 83%. P.T. 255—256°C. Cu acidul sulfuric conc. se obține colorație galbenă cu fluorescență verde.

Analiza pentru	$C_{19}H_{19}O_3S \ N_2Cl$	(M = 390,90)
	S% Cl%	
Calculat	8,20 9,06	
Găsit	7,50 8,83	

Sinteza clorurii de N-(2-tioxantonil) acetamido-piridiniu (V).

Ig cloracetil-tioxantonil-anilidă se dizolvă în 10 ml piridină anhidră și soluția obținută se fierbe pe baie de apă 50 minute. La răcire se adaugă acetonă, și se filtrează cristalele formate. Cristalele se spală pe filtru cu acetonă și cloroform și se usucă la temperatura camerei. Se obține o pulbere microcristalină de culoare galbenă cu P.t. 282—284°C. Rd. 87%. Cu acidul sulfuric conc. se obține o colorație galbenă cu fluorescență verde.

Analiza Pentru	$C_{20}H_{19}O_2S \ N_2Cl$	(M = 382,87)
	S% Cl%	
Calculat	8,37 9,25	
Găsit	7,60 9,15	
I.R. _(KBr)	$\gamma 4CH=745$; $\gamma 2CH=820$; $\nu CO=1640$; $\nu CO(amiduic)=1715 \text{ cm}^{-1}$	

Sinteza clorpropionil-tioxantonil-anilidei. (VI)

Într-o soluție formată prin dizolvarea a 6g 2-aminotioxantonă în 30 ml acid acetic 90% se adaugă 7 g clorură a acidului β clorpropionic și se lasă în repaus o oră la temperatura de 12—15°C. În amestecul de reacție se adaugă apă. Precipitatul format se filtrează și se usucă la temperatura camerei. Se obține 5 g (Rd. 60%) produs care după recristalizare din EtOH cu cărbune animal prezintă P.t. 213—214°C. Cu acidul sulfuric conc. să colorație galbenă cu fluorescență verde.

Analiza pentru	$C_{16}H_{12}O_2S \ N \ Cl$	(M = 317,80).
	S%	
Calculat	10,08	
Găsit	9,77	
I.R. _(KBr)	$\gamma 4CH = 750$; $\gamma 2CH=840$; $\nu CO=1630$; $\nu CO(amidic)=1700$ $\nu NH=3340 \text{ cm}^{-1}$.	

Sinteza clorhidratului N'-dietilamino-N-(2-tioxantonil)-aminopropionamidei (VII).

1 g clorpropionil-tioxantonilanilidă împreună cu 10 ml dietilamină se refluxează slab pe sită 30 minute. După răcire în amestecul de reacție se adaugă apă și se filtrează precipitatul format. După uscare precipitatul este extras cu eter etilic, anfidru. În soluția eterică se barbotează HCl gazos. Precipitatul format se filtrează și se usucă la temperatura camerei. Se obține 0,4 g produs cu P.t. 233—234°C. Cu acidul sulfuric conc. dă colorație galbenă cu fluorescență verde.

Analiza pentru	$C_{20}H_{23}O_2S$	N_2Cl	(M = 390,94)
	S%	Cl%	
Calculat	8,20	9,07	
Găsit	7,50	9,32	

Sinteza clorhidratului N'-piperidino-N-(2-tioxantonil)-aminopropionamidei. (VIII)

Produsul se obține prin condensarea clorpropionil-tioxantonilanilidei (1 g) cu piperidină (10 ml) în condițiile descrise pentru produsul anterior. Se obține 0,5 g (Rd. 41 %) pulbere microcristalină cu P.t. 238—239°C. Cu acidul sulfuric conc. se obține o colorație galbenă cu fluorescență verde.

Analiza pentru	$C_{21}H_{23}O_2S$	N_2Cl	(M = 402,95)
	S%	Cl%	
Calculat	7,95	8,79	
Găsit	7,59	8,48	
I.R.(KBr)	$\nu_{CO} = 1640$;	$\nu_{CO}(\text{amicidic}) = 1700 \text{ cm}^{-1}$	

Sinteza clorurii de N-(2-tioxantonil)-—propionamido-piridiniu. (IX)

1 g clorpropionil-tioxantonil-anilidă în 5 ml piridină anhidră se fierbe pe baia de apă o oră. În amestecul de reacție se adaugă acetonă și se filtrează. Cristale de culoare maron se refluază în dimetilformamidă cu cărbune animal și se filtrează. Din filtrat sarea de piridiniu se precipită prin adaus de eter etilic. Se obține o pulbere microcristalină de culoare galbenă cu P.t. 250—252°C. Rd. 40%. Cu acidul sulfuric conc. se obține colorație galbenă cu fluorescență verde.

Analiza pentru	$C_{21}H_{17}N_2Cl$	(M = 396,82)
	S%	Cl%
Calculat	8,08	8,93
Găsit	7,81	8,85

BIBLIOGRAFIE

1. G. Vasiliu, N. Rășanu și O. Maior, Rev. Chim. 19 1968 nr. 10 pg. 561
2. G. Vasiliu și N. Rășanu, Analele Univ. București nr. 2 1968 pg. 21.
3. G. Vasiliu și N. Rășanu, Rev. Chim. 20 1969 nr. 9 pg. 545
4. N. Rășanu — sub tipar Rev. Chim.
5. F. Mayer Chem. Ber. 42 1909 pg. 3046
6. F. G. Mann și J. H. Turnbull J. Chem. Soc. 1951 pg. 747
7. Org. Synth. II 1949 (trad. l. rusă). pg. 271.

LA CHIMIE DE LA THIOXANTHONE

La synthèse de quelques dérivés de la 2-amino-thioxanthone

R É S U M É

Le travail décrit la synthèse de quelques N-thioxanthonyl-aminoacetamides-N'disubstitués et de quelques N-thioxanthonyl aminopropionamides-N'disubstitués.

En même temps on présente la synthèse du chlorure de N-(2-thioxanthonyl) acetaminopiridiniu et de la chlorure de N-(2-thioxanthonyl)- β propionamidopiridinium.

OBȚINEREA FACTORULUI INTEGRANT ÎN TERMODINAMICĂ

I. PETRE

Pentru un sistem simplu, principiul I al termodinamicii se scrie

$$\delta Q = dU + p dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV \quad (1)$$

Mărima δQ înmulțită cu un factor integrant (μ) devine diferențială totală exactă (principiul doi al termodinamicii)

$$M \delta Q = \mu \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT + \mu \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV = M \cdot dT + N \cdot dV \quad (2)$$

unde

$$M = \mu \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v, \quad N = \mu \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \quad (3)$$

În acest caz

$$\left(\frac{\partial M}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial N}{\partial T} \right)_v \quad (4)$$

Obținerea factorului integrant se face ușor pe un model. Îl vom alege pe cel mai simplu și anume gazul perfect, pentru care

$$U = U(T); \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = C_v; pV = R \cdot T \quad (5)$$

Coefficienții M și N devin

$$M = \mu \cdot C_v, \quad N = \mu \cdot \frac{RT}{V} \quad (6)$$

Prin înlocuirea lor în (4) se obține

$$C_v \left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_T = \mu \frac{R}{V} + \frac{RT}{V} \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_v \quad (7)$$

Considerînd factorul integrant $\mu = \mu(T, V)$ să încercăm în (7) să separăm variabilele, cu alte cuvinte să determinăm pe μ de forma

$$\mu(T, V) = \mu_1(T) \cdot \mu_2(V) \quad (8)$$

Introducînd (8) în (7) și împărțind cu $\mu_1 \mu_2$ (procedeul obișnuit de separare a variabilelor se obține

$$\frac{C_v \cdot R}{\mu_2 V} \cdot \frac{d\mu_2}{dV} = 1 + \frac{T}{\mu_1} \frac{d\mu_1}{dT} = \text{const} \quad (9)$$

Dacă se alege constanta de separare egală cu zero, rezultă

$$\frac{d\mu_1}{\mu_1} + \frac{dT}{T} = 0 = \frac{d\mu_2}{\mu_2} \quad (10)$$

care prin integrare poate conduce la

$$\mu_1 \cdot T = a, \quad \mu_2 = \frac{1}{a} \quad (11)$$

De aici

$$\mu = \mu_1 \cdot \mu_2 = \frac{1}{T} \quad (12)$$

și deci factorul integrant al cantității elementare de căldură este inversul temperaturii absolute.

BIBLIOGRAFIE

Ter Haar — Elements of Thermodynamics

ВЫЧИСЛЕНИЕ ИНТЕГРАЛЬНОГО ФАКТОРА В ТЕРМОДИНАМИКЕ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В статье показано, что количество тепла может быть превращено в полный дифференциал, если выбирать как модель идеальный газ.

LE CALCUL DIRECT DU FACTEUR INTÉGRAL EN THERMODYNAMIQUE

R É S U M É

On montre que le facteur de multiplication en thermodynamique peut-être déterminé très simplement si on choisit comme modèle le gaz idéal.

Facultatea de Chimie
Universitatea București

ASUPRA DETERMINĂRII COBALTULUI PRIN METODA CINETICĂ

Gr. POPA și D. COSTACHE

În lucrarea de față se urmărește variația constantelor de viteză în funcție de temperatură și în funcție de concentrația cobaltului, la cinci metode, cinetice. Se poate determina cobaltul în intervalul de concentrație $3,88 \cdot 10^{-11} \mu\text{g Co/cc}$ — $15,50 \cdot 10^{-9} \text{g Co/cc}$.

Cobaltul se determină cu mult succes prin metoda cinetică, care constă în urmărirea unei reacții chimice a cărei viteză este accelerată de prezența ionilor de cobalt. Între viteze de reacție și cantitatea de ioni de cobalt există un raport de proporționalitate.

Viteza unei reacții chimice se caracterizează prin variația concentrației substanțelor reactante în unitatea de timp.

Determinarea experimentală directă a vitezei de reacție nu este posibilă. Se poate măsura viteza unei reacții într-un interval de timp (viteza medie), sau se pot măsura concentrațiile unui reactant A_i la diferite momente succesive și se trasează curba

$$C_{A_i} = f(t) \quad (1)$$

Tangenta la curbă într-un punct oarecare dă viteza de reacție v la momentul considerat.

Determinarea directă a concentrației componentului de studiat este greoaie și implică erori mari, de aceea se folosește determinarea unei proprietăți a componentului, proprietate a cărei dependență de concentrație este exemplificată prin relația generală

$$P = C_\epsilon \quad (2)$$

În cazul de față se folosesc reactivi organici ce prezintă două grupări oxidril în poziția orto sau o grupare oxidril în poziția orto față de c grupare azo. Proprietatea urmărită a fost densitatea optică.

Notăm cu a concentrația reactivului organic colorat la momentul inițial. După un timp oarecare concentrația sa devine $a - x$, deci viteza de reacție poate fi exprimată prin relația

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x) \quad (3)$$

Constanta de viteză k este funcție de concentrația apei oxigenate (b), de temperatură (t°), și de concentrația cobaltului (Co).

$$k = f(b, t^\circ, |Co|) \quad (4)$$

Viteza de reacție a fost urmărită spectrofotometric la aparatele: Beckman model DB, Pulfrich orizontal Zeiss Yena, V.S.U. -1.

Cobaltul a fost determinat cinetic cu reactivii: 9-metil 2, 3, 7, trioxi fluoronă, 9-fenil 2, 3, 7, trioxi fluoronă, Violet de pirocatehină, Quercetină, Bordeaux S, în lucrările 1—5.

În lucrarea de față se urmărește variația constantei de viteză în funcție de temperatură și în funcție de concentrația cobaltului.

TABELUL Nr. 1

Variația constantelor de viteză în funcție de temperatură

Metil-fluoronă	$t^\circ C$ $k \cdot 10^{-2} \text{ (min.}^{-1}\text{)}$	15 3,86	20 6,12	25 8,44	35 16,24	35 22,61
Fenil-fluoronă	$t^\circ C$ $k \cdot 10^{-2} \text{ (min.}^{-1}\text{)}$	15 2,02	20 4,08	25 7,13	30 12,02	35 17,23
Violst de pirocatehină	$t^\circ C$ $k \cdot 10^{-2} \text{ (min.}^{-1}\text{)}$	15 3,03	20 6,28	25 10,32	30 15,78	35 24,31
Quercetină	$t^\circ C$ $k \cdot 10^{-2} \text{ (min.}^{-1}\text{)}$	15 4,79	20 9,80	25 14,25	30 19,31	35 30,83
Bordeaux S	$t^\circ C$ $k \cdot 10^{-2} \text{ (min.}^{-1}\text{)}$	15 4,19	20 7,33	25 9,66	30 15,84	35 25,02

Prin condițiile de lucru alese (concentrația apei oxigenate este atât de mare față de concentrația reactivului organic încât practic ea nu variază, și un regim strict de termostatare la care s-au instituit metodele) constatăm că ne aflăm în cazul unor reacții pseudomonomoleculare, deci constanta de viteză k o putem găsi folosind relația

$$k = \frac{lgD_1 - lgD_2}{t_2 - t_1} \cdot 2,303 \quad (5)$$

TABELUL Nr. 2

Valorile constantelor de viteză k în reacțiile studiate, la diferite concentrații de cobalt

Reactivul	Conc. cobaltului g/cc	$1k \cdot 10^{-2}$ (min. ⁻¹)
Metil-fluoronă	—	8,44
	$4,20 \cdot 10^{-11}$	9,42
	$7,00 \cdot 10^{-11}$	10,45
	$14,00 \cdot 10^{-11}$	13,96
	$21,00 \cdot 10^{-11}$	16,75
Fenil-fluoronă	—	4,07
	$8,00 \cdot 10^{-11}$	4,95
	$16,00 \cdot 10^{-11}$	5,34
	$32,00 \cdot 10^{-11}$	6,95
	$64,00 \cdot 10^{-11}$	8,67
Violet de pirocatehină	—	6,28
	$1,55 \cdot 10^{-10}$	9,03
	$3,10 \cdot 10^{-10}$	11,37
	$4,65 \cdot 10^{-10}$	12,87
	$6,20 \cdot 10^{-10}$	15,47
Quercetină	—	9,80
	$3,88 \cdot 10^{-11}$	10,55
	$7,76 \cdot 10^{-11}$	12,19
	$11,64 \cdot 10^{-11}$	12,71
	$15,52 \cdot 10^{-11}$	13,94
Bordeaux S	—	9,66
	$3,10 \cdot 10^{-9}$	10,99
	$7,75 \cdot 10^{-9}$	13,13
	$12,41 \cdot 10^{-9}$	15,48
	$15,50 \cdot 10^{-9}$	16,78

Se știe că pentru reacțiile pseudomonomoleculare, timpul de înjumătățire nu depinde de concentrație

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k} \quad (6)$$

Datele experimentale verifică această relație.

Metodele menționate mai sus au fost instituite la temperaturile următoare:

Metil fluoronă	25°C
Fenil floronă	20°C
Violet de pirocatehină	20°C
Quercetină	20°C
Bordeaux S	25°C

și permite determinarea cobaltului în intervalul de concentrație $3,88 \cdot 10^{-11}$ g Co/cc — $15,50 \cdot 10^{-9}$ g Co/cc așa cum rezultă din tabelul 3.

TABELUL Nr. 3
Intervalul de concentrație la care se aplică metodele

Metoda	Intervalul de concentrație g Co/cc
Metil-fluoronă	$4,20 \cdot 10^{-11}$ — $21,00 \cdot 10^{-11}$
Fenil-fluoronă	$8,00 \cdot 10^{-11}$ — $64,00 \cdot 10^{-11}$
Violet de pirocatehină	$1,55 \cdot 10^{-10}$ — $7,75 \cdot 10^{-10}$
Quercetină	$3,88 \cdot 10^{-11}$ — $19,40 \cdot 10^{-11}$
Bordeaux S	$3,10 \cdot 10^{-9}$ — $15,50 \cdot 10^{-9}$

20-XI-1969

Catedra de chimie analitică
Facultatea de chimie — Universitatea București

BIBLIOGRAFIE

1. Gr. Popa și D. Costache: Analele Universității București XVI, (1) 107, (1967).
2. Gr. Popa și D. Costache: Rev. Roumaine Chim. 12, (8) 963, (1967)
3. Gr. Popa și D. Costache: Analele Universității București XVII, (1) 21, (1968).
4. D. Costache și Gr. Popa: Analele Universității București XVII, (2) 55, (1968).
5. Gr. Popa și D. Costache: Rev. Roumaine Chim. 13, (5), 573, (1968).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА ЧЕРЕЗ КИНЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В данной работе определение вариации константы скорости реакции зависит от температуры и концентрации кобальта, для пяти методов.

Возможно определение кобальта в интервале $3,88 \cdot 10^{-11}$ г Co/мл — $15,50 \cdot 10^{-9}$ г Co/мл.

SUR LA DÉTERMINATION DU COBALT PAR LA MÉTHODE CINÉTIQUE

RÉSUMÉ

Dans le présent ouvrage on a mesuré la variation avec la température de la constante de vitesse et avec la concentration du cobalt, des 5 méthodes cinétiques.

Les méthodes permettent de déterminer le cobalt dans l'intervalle de concentration $3,88 \cdot 10^{-11}$ g Co/cc — $15,50 \cdot 10^{-9}$ g Co/cc.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Pentru a obține combinații complexe ale Os(II) s-a plecat de la soluții de Os(II) în acid clorhidric (X = Cl) sau în acid bromhidric (X = Br) și p-tolilarsina, dizolvată într-un amestec de solvenți (etanol-eter). L. Vaska a motivat folosirea amestecului de solvenți întrucât de fierbere ridicată prin solubilitatea mică și instabilitatea relativă de $(NH_4)_2OsX_2$ la temperaturi camerei. Văzând însă că în condițiile de lucru (raportul cantităților de solvenți, temperatura de reacție) au fost obținute combinații ale osmiului în diverse stadii de oxidare (II, III, IV) s-au separat compoziții Os(II) și Os(III) în soluții separate în stadii pure prin metode de cristalizare și extracție.

COMBINAȚII COMPLEXE ALE OSMIULUI CU p-TOLILARSINA

D. NEGOIU ȘI I. ȘERBANTEODOESCU

Au fost preparate combinații complexe ale halogenurilor de Os (II, III, IV) cu p-tolilarsina. Compușii Os (II) sînt diamagnetici, neelectroliți, hexacoordinați de tipul $[OsXHCOL_3]$ (X = Cl, Br; L = As (p-tolil)₃). Compușii Os(III) sînt paramagnetici, neelectroliți de tipul $[OsX_3L_3]$ (X = Cl). Compușii Os(IV) de tipul $[OsCl_3L_3]$ Cl și $[OsBr_4L_2]$ sînt tot paramagnetici, clorura fiind electrolit, iar bromura neelectrolit.

INTRODUCERE

Pînă în prezent se cunosc relativ puține combinații complexe ale Os(II). În afară de sărurile complexe de tipul $M_n[Os(CN)_6] \cdot mH_2O$ (unde M = K, Ba, Cu, Ni) cunoscute de mult timp ^{1,2} și de o serie de halogenocarbonili de tipul $Os(CO)_3X_2^{(3)}$, $Os(CO)_4X_2^{(4)}$, $Os(CO)_2X_2^{(4)}$ au mai fost sintetizate și studiate combinații complexe ale osmiului (II) cu diverse amine ca: $[Os \text{ bipy}_3]X_2^{(5)}$, $[Os \text{ phen}_3]X_2^{(6)}$, $[Os \text{ tripy}_3]X_2^{(5)}$, $[Os \text{ bipy}_2py_2]^{2+}$ și $[Os \text{ bipy py}_4]^{2+}$ $[Os \text{ tripy bipy py}]^{2+}$.

În 1958, R. S. Nyholm ⁽⁷⁾ a obținut combinații complexe ale Os(II) cu diarsine terțiare de tipul $[Os \text{ diars}_2X_2]$ cu gruparea chelatică o-fenilen-bis-dimetilarsina, similare cu cele de fier și rutheniu. Primii compuși ai osmiului cu arsine terțiare au fost formulați de J. Chatt și B. L. Shaw ⁽⁸⁾ ca avînd Os(I) de tipul $[OsXL_3]$ (X = Cl, Br; L = PPh_3 , $AsPh_3$). Această interpretare a fost bazată în principal pe date analitice, nefiind completată cu alte studii. Extinderea acestor investigații și la alte metale tranziționale ^{9, 10, 11, 12} și chiar lucrările ulterioare ale lui Shaw și Chatt au sugerat că aceste combinații complexe presupuse a fi ale Os(I) pot conține ca liganzi hidrogenul și oxidul de carbon coordinați la metalul central. L. Vaska în urma studiilor cu infraroșu a confirmat acest lucru și a reformulat combinațiile complexe descoperite de B. Shaw ca fiind de forma $[OsHXCOL_3]$. Aceste combinații conțin Os(II). Hidrogenul și oxidul de carbon provin din solvenții folosiți.

Lucrarea de față are drept scop, sinteza unor astfel de tipuri de combinații complexe ale Os(II) folosind ca ligand p-tolilarsina.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Pentru a obține combinații complexe ale Os(II) s-a plecat de la halogenosmiat (IV), $(\text{NH}_4)_2\text{OsX}_6$, ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) și p-tolilarsina, dizolvate într-un amestec de solvenți (etilenglicol-etanol). L. Vaska a motivat folosirea amestecurilor de solvenți cu puncte de fierbere ridicate prin solubilitatea mică și inerția chimică prezentate de $(\text{NH}_4)_2\text{OsX}_6$ la temperatura camerei. Variind foarte puțin condițiile de lucru (raportul cantităților de solvenți, temperatura de reacție) au fost obținute combinații ale osmiului în diverse trepte de valență. Ca primă etapă a reacției după o refluxare de o oră a reactanților în amestecul de etilenglicol-etanol (8 : 2) s-au separat compușii Os(IV) și anume $[\text{OsCl}_3 \text{ p-tolilars}_3]\text{Cl}$ și $[\text{OsBr}_4 \text{ p-tolilars}_2]$. Continuând refluxarea încă 3—4 ore a fost posibilă separarea în stare pură numai a clorurii Os(III), $[\text{OsCl}_3 \text{ p-tolilars}_3]$. Compușii osmiului (II) au fost obținuți după metoda lui L. Vaska și anume prin fierberea într-un vas deschis a reactanților timp de o oră, când în urma evaporării etanolului, temperatura ridicată a etilenglicolului și concentrația mare de produs, fac posibilă separarea acestuia din urmă. Sinteza acestor compuși în atmosferă este posibilă datorită solubilității neglijabile a oxigenului în soluțiile respective la temperatura de lucru. În stare solidă ei sînt destul de stabili, putînd fi păstrați în atmosferă timp îndelungat. Folosirea excesului de arsină în amestecul de reacție favorizează atît puritatea cît și randamentul produșilor obținuți.

Condițiile de lucru pentru fiecare compus obținut sînt date în tabela 1.

TABELUL Nr. 1

Condițiile de lucru pentru sinteza combinațiilor complexe ale osmiului cu p-tolilarsină

$(\text{NH}_4)_2\text{OsX}_6$		p-tolilarisina g	Aemestecul de solvenți	Timpul h	Compusul
X	g				
Cl	0,4	1,4	etilenglicol- etanol (50 ml) 4 : 1	1	$[\text{OsCl}_3\text{L}_3]\text{Cl}$
Cl	0,4	1,4	etilenglicol- etanol (50 ml) 4 : 1	5	$[\text{OsCl}_3\text{L}_3]$
Cl	0,52	3	etilenglicol-150 ml etanol 200 ml	1	$[\text{OsClH}(\text{CO})\text{L}_3]$
Br	0,4	0,88	etilenglicol- etanol (50 ml) 4 : 1	1	$[\text{OsBr}_4\text{L}_2]$
Br	0,479	2,29	etilenglicol-150 ml etanol 250 ml	1	$[\text{OsBrH}(\text{CO})\text{L}_3]$

Analiza chimică a compușilor respectivi este dată în tabela 2.

TABELUL Nr. 2.

Rezultatele analizei chimice a compușilor osmiului cu p-tolilarsină

Compusul	Osmiu %		Halogen %	
	Calculat	Găsit	Calculat	Găsit
$[\text{OsCl}_3(\text{As}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)_3]\text{Cl}$	13,84	14,19	10,30	10,5
$[\text{OsCl}_3(\text{As}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)_3]$	14,18	14,44	8,02	7,62
$[\text{OsClH}(\text{CO})(\text{As}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)_3]$	14,65	13,92	2,73	3,21
$[\text{OsBr}_4(\text{As}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)_2]$	15,77	15,32	26,5	26,01
$[\text{OsBrH}(\text{CO})(\text{As}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3)_3]$	14,09	13,79	5,95	5,41

Datele respective reprezintă valorile medii ale determinării elementelor respective din diverse sinteze. Datorită volatilității foarte mari a tetraoxidului de osmiu reținut ulterior în vasele de absorbție, nu s-au putut face analize de carbon și hidrogen. Cele mai concludente analize sînt cele de halogen. Osmiul s-a determinat prin distilarea sa ca tetraoxid de osmiu rezultat din descompunerea substanței cu acid sulfuric concentrat și perhidrol, sub formă de $[\text{OsTiO}_6][\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{(14)}$. Halogenul s-a determinat gravimetric sub formă de halogenură de argint. Din compușii $[\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_3\text{L}_3]\text{Cl}$, $[\text{Os}^{\text{IV}}\text{Br}_4\text{L}_2]$ și $[\text{Os}^{\text{III}}\text{Cl}_3\text{L}_3]$, halogenul se eliberează la încălzirea timp de o oră a suspensiei acestora în soluție de hidroxid de potasiu 30% într-un balon Kjeldhal.

Compușii $[\text{Os}^{\text{II}}\text{ClH}(\text{CO})\text{L}_3]$ și $[\text{Os}^{\text{II}}\text{BrH}(\text{CO})\text{L}_3]$ în condiții identice dau o masă topită, neatacată de hidroxid. În aceste cazuri, compușii s-au dizolvat în prealabil în acetonă iar soluția respectivă s-a tratat cu hidroxid de potasiu 30%. După evaporarea stratului organic s-a continuat încălzirea timp de o jumătate de oră.

Tabela III conține cîteva proprietăți fizice ale compușilor ca: puncte de topire, culoare, conductibilitate molară, momente magnetice.

TABELUL Nr. 3.

Proprietățile fizice ale combinațiilor complexe ale osmiului cu p-tolilarsină

Compusul	Culoare	p.t. (°C)	Conductibilitate molară (acetonă)			Mom. magn. MB
			Conc. 10^{-4} M	Temp.	Λ^{25° ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$)	
$[\text{OsCl}_3]\text{Cl}$	brun	297	0,19	25	135	1,9
$[\text{OsCl}_3\text{L}_3]$	orange	202	10,2	25	4,07	1,17
$[\text{OsHCl}(\text{CO})\text{L}_3]$	alb	125	2,77	25	4,68	0
$[\text{OsBr}_4\text{L}_2]$	violet	286	0,97	28	18,7	1,92
$[\text{OsHBr}(\text{CO})\text{L}_3]$	alb	136	3,16	25	3,64	0

Soluțiile compușilor în acetonă cu timpul își schimbă culoarea, fapt ce dovedește o descompunere. Măsurătorile de conductibilitate molară au fost efectuate în soluție de acetonă. Compusul Os^{IV} , $[\text{OsCl}_3\text{L}_3]\text{Cl}$, este un electrolit uni-univalent, iar toți ceilalți compuși obținuți sînt neelectroliti. Valorile obținute pentru conductibilitatea molară sînt o dovadă în plus pentru formulările atribuite compușilor respectivi. Compușii Os (II) sînt diamagnetici, cei ai Os (III) prezintă un moment magnetic corespunzător unui electron impar, $\mu = 1,17 \mu_B$, iar compușii Os (IV) un moment magnetic $\mu = 1,9 \mu_B$. Valoarea momentului magnetic pentru compușii Os (IV) probabil se motivează la fel ca și pentru compușii de tipul $[\text{Os diars}_2\text{X}_2]\text{Y}_2$ sintetizați de Nyholm ⁽⁷⁾ prin explicația dată de M. Kotani ⁽¹⁵⁾ a efectului sarcinii nucleare mari a atomului de Os (IV) asupra interacției spin-orbită care consideră că la creșterea temperaturii crește și paramagnetismul iar μ_{eff} este proporțional cu $\sqrt{T}$ la temperatura camerei. Aceeași explicație s-ar putea admite și pentru compușii osmiului (III).

Datele analizei chimice nu sînt concludente pentru a demonstra formarea hidrurilor carbonil complexe, hexacoordinate ale osmiului (II) obținute în această lucrare. Prezența hidrogenului și a oxidului de carbon ca liganzi a fost pusă în evidență prin benzile din spectrul de absorbție în infraroșu. Apariția unei benzi intense la 1910 cm^{-1} , corespunzînd vibrației de valență ν_{CO} este o dovadă neîndoieabilă a prezenței oxidului de carbon coordonat la atomul central. Banda de mică intensitate de la 640 cm^{-1} , mai pronunțată în clorocomplex decît în bromoderivat, corespunde probabil vibrației de deformare δ_{CO} . O altă bandă de aceeași origine (δ_{CO}) observată în alți complecși carbonilici este mascată în spectrul compușilor noștri de absorbția tri-p-tolilarsinei în acest domeniu. Prin metoda trasorilor, L. Vaska a demonstrat că sursa de oxid de carbon o constituie solventul, căci activitatea clorocomplexului obținut de autorul citat cu trifenilfosfina corespunde la 1,00 atomi ^{14}C pentru o moleculă de $[\text{Os}^{\text{II}}\text{ClH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ cînd s-a folosit etilenglicol marcat. Deci, interacția cu solventul implică ruperea legăturii C—C din etilenglicol cu încorporarea unui atom de carbon în complexul metalic. Vibrația de valență $\nu_{\text{M-H}}$ dă o bandă de absorbție de foarte mică intensitate, de multe ori nedetectabilă la cca. 2100 cm^{-1} . Absorbția datorită vibrației de deformare $\delta_{\text{Os-H}}$ de la cca 800 cm^{-1} mai caracteristică, interferează în compușii sintetizați de noi cu o bandă intensă proprie ligandului arsinic.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Tri-p-tolilarsina s-a preparat prin reacția Wurtz-Fittig după metoda descrisă de A. Michaelis ⁽¹⁶⁾, folosind însă p-clortoluen în locul p-bromtoluenui. Hexacloro-, respectiv, hexabromoosmiatul (IV) de amoniu s-au preparat după metode descrise în literatură.

Conductibilitatea molară a soluțiilor în acetonă s-a măsurat cu un Conductometer II (Cehoslovacia) într-o celulă cu constanta 0,52.

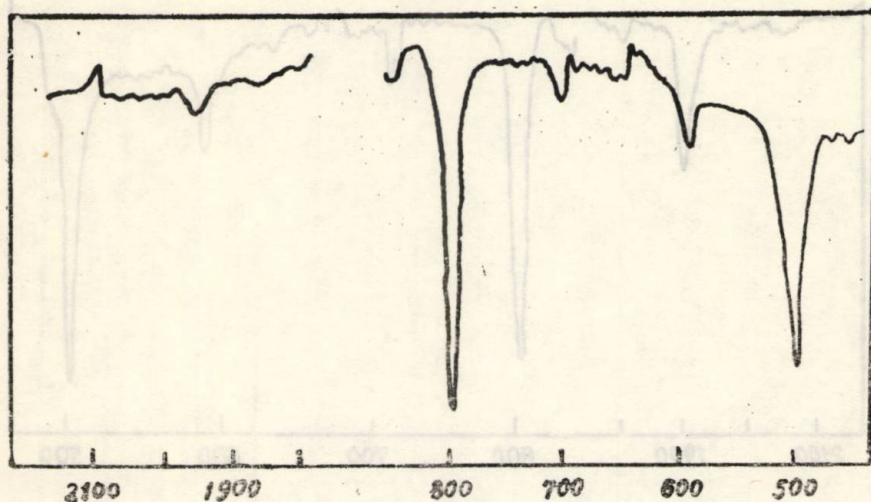


Fig. 1 a

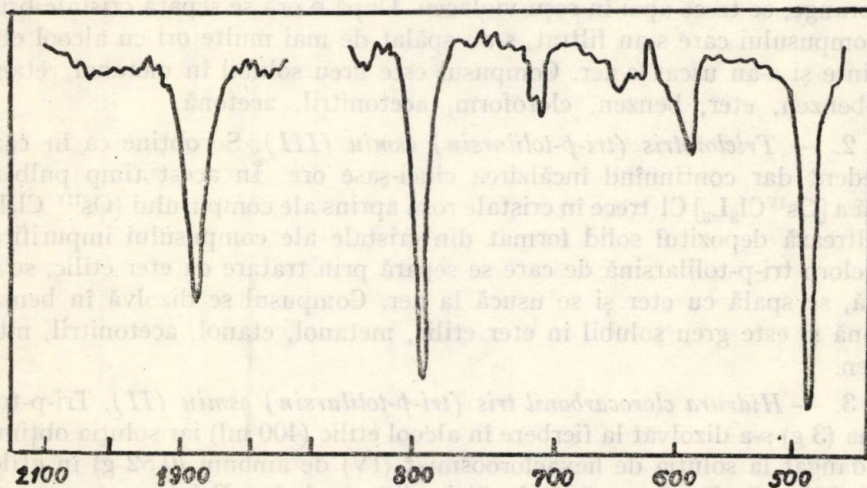


Fig. 1 b

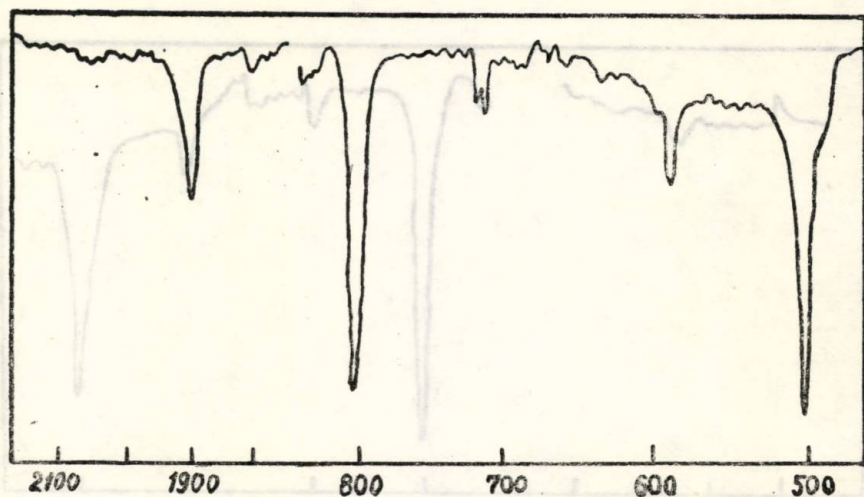


Fig. 1 c

Susceptibilitatea magnetică s-a determinat prin metoda Gouy, iar spectrul de absorbție în infraroșu s-a ridicat la un spectrofotometru i.r. tip UR 10, Yena, folosind metoda discului de bromură de potasiu.

1. — *Clorura tricolorotris (tri-p-tolilarsin) osmiu (IV)*. Suspensia de hexacloroosmiat (IV) de amoniu (0,4 g) și tri-p-tolilarsina (1,4 g) în amestec 4 : 1 etilenglicol-alcool etilic (50 ml) s-a încălzit sub reflux. După câteva minute de încălzire, reactanții s-au dizolvat complet rezultând o soluție galben-orange, ce trece apoi în roșu-violaceu. După o oră se separă cristale brune ale compusului care s-au filtrat, s-au spălat de mai multe ori cu alcool etilic fierbinte și s-au uscat la aer. Compusul este greu solubil în metanol, etanol, nitrobenzen, eter, benzen, cloroform, acetonitril, acetonă.

2. — *Tricolorotris (tri-p-tolilarsin) osmiu (III)*. Se obține ca în cazul precedent dar continuând încălzirea cinci-șase ore. În acest timp pulberea brună a $[\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_3\text{L}_3]\text{Cl}$ trece în cristale roșu aprins ale compusului $[\text{Os}^{\text{III}}\text{Cl}_3\text{L}_3]$. Se filtrează depozitul solid format din cristale ale compusului impurificate cu dicloro tri-p-tolilarsină de care se separă prin tratare cu eter etilic, se filtrează, se spală cu eter și se usucă la aer. Compusul se dizolvă în benzen, acetonă și este greu solubil în eter etilic, metanol, etanol, acetonitril, nitrobenzen.

3. — *Hidrura clorocarbonil tris (tri-p-tolilarsin) osmiu (II)*. Tri-p-tolilarsina (3 g) s-a dizolvat la fierbere în alcool etilic (400 ml) iar soluția obținută s-a adăugat la soluția de hexacloroosmiat (IV) de amoniu (0,52 g) în etilenglicol (300 ml). După o oră de încălzire într-un balon Erlenmayer temperatura ajunge la aproximativ 120°C și din soluția galbenă s-a separat o pulbere

fină albă. S-a adăugat imediat 400 ml alcool metilic, agitându-se pînă la răcire. S-a filtrat, s-a spălat cu alcool metilic și s-a uscat în vacuum. Compusul este solubil în eter, acetonă, benzen și greu solubil în etanol, acetonitril, nitrobenzen.

4. — *Tetrabromo-bis (tri-p-tolilarsin) osmiu (IV)*. S-a încălzit sub reflux timp de o oră soluția de tri-p-tolilarsină (0,88 g) și hexabromoosmiat (IV) de amoniu (0,4 g) în amestec 4:1 etilenglicol-etanol (50 ml). Soluția care la început e roșie-vișinie către sfîrșitul reacției trece în galben pal, separîndu-se cristale violetă ale compusului. După filtrare, acestea s-au spălat de mai multe ori cu etanol fierbinte și s-au uscat la vacuum. Compusul se dizolvă în benzen, mai puțin în acetonă și este insolubil în eter, etanol, acetonitril.

5. — *Hidrura bromocarbonil tris (tri-p-tolilarsin) osmiu (II)*. O soluție de tri-p-tolilarsină (5,6 g) în etanol fierbinte (500 ml) s-a adăugat la o soluție de hexabromoosmiat de amoniu (0,96 g) în etilenglicol (300 ml). Prin fierberea soluției obținute într-un balon Erlenmayer ușor acoperit, se separă după aproximativ o oră o pulbere albă. Evaporarea alcoolului face ca temperatura din vas să crească destul de mult atîngînd în acest timp de o oră 135—140°C. Se adaugă imediat 400 ml metanol, agitându-se continuu pînă la răcire. După o ședere de cîteva ore, compusul se filtrează, se spală cu metanol și se usucă la vacuum. Compusul este solubil în acetonă, eter, benzen și insolubil în alcool metilic, alcool etilic, acetonitril.

Catedra de chimie anorganică

3—VII—1969

BIBLIOGRAFIA

1. — C. A. Martius, *Ann.*, **117**, 357 (1861)
2. — F. Krauss și G. Schrader, *J. prakt. chem* [2], **119**, 279 (1928)
3. — W. Manchot și J. König, *Ber.*, **58**, 229 (1925)
4. — W. Hieber și H. Stallmann, *Ber.*, **75B**, 1472 (1942)
5. — G. T. Morgan și E. H. Burstall, *Inorg. Chem.*, 214 (1936)
6. — F. P. Dwyer, G. Gibson și E. C. Gyarfas, *J. Proc. Roy. Soc NSW* **84**, 68, (1950)
7. — R. S. Nyholm și G. J. Sutton, *J. Chem. Soc.*, 1958, 572
8. — J. Chatt și B. L. Shaw, *Chem. Ind.*, 931 (1960)
9. — L. Vaska, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1262 (1961)
10. — L. Vaska și J. W. Diluzio, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2784 (1961)
11. — L. Vaska și J. W. Diluzio, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4989 (1962)
12. — L. Vaska *Chem. Ind.*, 1402 (1961)
13. — L. Vaska *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1943 (1964)
14. — P. Spacu și C. Gheorghiu, *Z. Anal. Chem.*, **5**, 174 (1960)
15. — M. Kotani, *J. Phys. Soc. Japan*, **4**, 293 (1949)
16. — A. Michaelis, *Ann.*, **321**, 200 (1902)
17. — F. P. Dwyer și J. W. Hogarth, *Inorg. Synt.*, **5**, 204—206

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ОСМИЯ С *n*-ТОЛИЛАРСИНОМ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Были получены комплексные соединения галогенидов осмия (II, III, IV) с *n*-толиларсином. Для объяснения вопросов структуры, были измерены: молярная проводность, магнетная и И. К. спектры.

Соединения Os(II) диамагнетные, неэлектролиты, гексакоординаты типов $\text{OsXH}(\text{CO})\text{L}_3$ где $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$; $\text{L}=\text{As}(\text{p-tolil})_3$.

Соединения Os (III) парамагнетные, неэлектролиты типов $[\text{OsX}_3\text{L}_3]$ где $\text{X}=\text{Cl}$

Соединения Os (IV) типов: $[\text{OsCl}_3\text{L}_3]\text{Cl}$ и $[\text{OsBr}_4\text{L}_2]$ тоже парамагнетны, хлорид имеет электролитные а бромид неэлектролитные свойства.

KOMPLEXVERBINDUNGEN DES OSMIUMS MIT *p*-TOLYLARSIN

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden Komplexverbindungen der Halogenide von Os (II, III und IV) mit *p*-Tolylarsin dargestellt. Zwecks Erklärung von Strukturfragen wurden die molare Leitfähigkeit und die magnetischen Eigenschaften bestimmt und die IR-Spektren der Komplexverbindungen gemessen.

Die Os (II)-Verbindungen sind diamagnetische Nichtelektrolyte die die Koordinationszahl sechs aufweisen, vom Typ $[\text{OsXH}(\text{CO})\text{L}_3]$ wobei $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ und $\text{L} = \text{As}(\text{p-Tolyl})_3$ ist.

Die Os(III)-Verbindungen sind paramagnetische Nichtelektrolyte vom Typ $[\text{OsX}_3\text{L}_3]$, wobei $\text{X} = \text{Cl}$ ist.

Die Os(IV)-Verbindungen vom Typ $[\text{OsCl}_3\text{L}_3]\text{Cl}$ und $[\text{OsBr}_4\text{L}_2]$ sind paramagnetisch; das Chlorid ist Nichtelektrolyt während das Bromid ein Elektrolyt ist.

ABOUT THE FRONTIER ORBITALS

A. O. FULEA

It is shown that at defining of frontier orbitals, not only the orbital energy should be taken into account, but also the probability of their localization, so that for some molecules the frontier orbital is not the last occupied orbital. Examples of such orbitals are shown.

The frontier electron density was introduced into the study of molecules reactivity by Fukui and his coworkers¹.

There were disputed opinions concerning this reactivity indices^{2, 3, 4, 5, 6, 7}. For the application of this indices in reactivity problems may be seen

In the works concerning this reactivity indices, the last occupied orbital is defined as frontier orbital for the electrophilic attack,¹ as this orbital would be the most susceptible for electronic transfer in neighbourhood of the transition state.

This is plausible for energetic reasons, assuming that the last occupied orbital electrons are localized most of the time in the non-disturbed molecule, on atoms in which an electrophilic substitution may occur. The authors of this reactivity indices did not take into account the case in which the last occupied orbital electrons are most of the time near to atoms at which the electrophilic attack could not occur. In this case the last occupied orbital will obviously no more be susceptible for transfer, like the last but one occupied orbital. In fact, a somewhat higher energy is required for the participation of the electrons of this last but one orbital at the transfer, as for the last orbital electrons, but the probability of the last but one occupied orbital electrons being in neighbourhood of an atom at which the electrophilic attack could occur is much greater than that of the last occupied orbital electrons. We assumed that the last but one orbital electrons are most of the time localized at atoms where an electrophilic substitution may occur. If the last but one occupied orbital has an energy very close to the last occupied orbital, both orbitals should be considered, as frontier orbitals. In fact, the difference of energy being very low, it will be possible that at some molecules the last but one orbital electrons participate at the transfer.

The assertions above may be also be justified quantitatively. We are interested for the position for which the superdelocalizability has the maximal value, without calculating the sum (1),⁷ if this is possible.

$$S_i^{(E)} = 2 \sum_{j=1}^m \frac{C_i^{(j)2}}{\lambda_j} \quad (1)$$

We shall consider the following situations:

$$1^\circ \quad |C_i^{(m-1)}| < \sqrt{\frac{\lambda_{m-1}}{\lambda_m}} \cdot |C_i^{(m)}|$$

$$2^\circ \quad |C_i^{(m-1)}| \simeq \sqrt{\frac{\lambda_{m-1}}{\lambda_m}} \cdot |C_i^{(m)}|, \text{ or } \lambda_m \simeq \lambda_{m-1}$$

$$3^\circ \quad |C_i^{(m-1)}| > \sqrt{\frac{\lambda_{m-1}}{\lambda_m}} \cdot |C_i^{(m)}|$$

In the three relations, $i = 1, 2 \dots l$, l = number of positions in which the electrophilic attack may occur; therefore only these positions are numbered.

It is, of course, possible to have for some of these, "1" atoms:

$$|C_a^{(m-1)}| < \sqrt{\frac{\lambda_{m-1}}{\lambda_m}} \cdot |C_a^{(m)}|$$

for others:

$$|C_b^{(m-1)}| \simeq \sqrt{\frac{\lambda_{m-1}}{\lambda_m}} \cdot |C_b^{(m)}|$$

and for the remaining:

$$|C_c^{(m-1)}| > \sqrt{\frac{\lambda_{m-1}}{\lambda_m}} \cdot |C_c^{(m)}|$$

with maximum $\{a + b + c\} = l$; $\max \{a + c\} \neq 0$, $\max \{b + c\} \neq 0$, $\max \{a + b\} \neq 0$.

In this case it is possible that:

$$4^\circ \quad \max_a \{|C_a^{(m-1)}|\} > \max_{k=b,c} \{|C_k^{(m-1)}|\}$$

or:

$$5^\circ \quad \max_b \{|C_b^{(m-1)}|\} > \max_{k=a,c} \{|C_k^{(m-1)}|\}$$

or:

$$6^\circ \quad \max_c \{|C_c^{(m-1)}|\} > \max_{k=a,b} \{|C_k^{(m-1)}|\}$$

In case (1°) $S_i^{(E)}$ is determined prevalent by term $\frac{C_i^{(m)}}{\lambda_m}$ ($i = 1, 2, \dots, l$).

Usually, $S_i^{(E)} = \max_{1 \leq i \leq l} \{S_i^{(E)}\}$, when $|C_i^{(m)}| = \max_{1 \leq i \leq l} \{|C_i^{(m)}|\}$.

With respect to the ordering relation of values λ_i , this case is obviously the most frequent one.

If one of the two relations (2°) is valid, the correct ordering of the sums (1) cannot be estimated only by term $\frac{C_i^{(m)^2}}{\lambda_m}$, being necessary to consider

the sum $\frac{C_i^{(m)^2}}{\lambda_m} + \frac{C_i^{(m-1)^2}}{\lambda_{m-1}}$.

The Japanese authors have found that the frontier electron density is not correctly calculated considering only the last occupied orbital, when $\lambda_m \simeq \lambda_{m-1}$.

In this case, they gave for the frontier electron density formula:

$$f_i^{(E)} = 2 \frac{C_i^{(m)^2} + C_i^{(m-1)^2} \cdot e^{-D \cdot \Delta\lambda}}{1 + e^{-D \cdot \Delta\lambda}} \quad (2)$$

without any quantitative justification.

The prevailing term of the sum (1) being:

$$\alpha_i \equiv 2 \left[\frac{C_i^{(m)^2}}{\lambda_m} + \frac{C_i^{(m-1)^2}}{\lambda_{m-1}} \right]$$

and: $\lambda_{m-1} \simeq \lambda_m$, $\lambda_{m-1} = \lambda_m + \Delta\lambda$, $\Delta\lambda > 0$

Generally, to obtain the frontier electron density, the prevailing term of the sum (1) should be multiplied by λ_m

$$\lambda_m \cdot \alpha_i \simeq 2 \left[C_i^{(m)^2} + C_i^{(m-1)^2} - \frac{\Delta\lambda}{\lambda_m} C_i^{(m-1)^2} \right]$$

On account of the fact that the frontier electron density refers to two electrons, we obtain:

$$f_i^{(E)} = C_i^{(m)^2} + C_i^{(m-1)^2} - \frac{\Delta\lambda}{\lambda_m} C_i^{(m-1)^2} \quad (3)$$

As $\Delta\lambda$ is very low and if $D = \frac{1}{\lambda_m}$, the formula (3) is nearly equal to (2).

In order to obtain $f_i^{(E)}$, for the molecules with more than two energetically close levels, the same judgement as above, may be applied. The formula (3) should be also applied when calculating $f_i^{(R)}$ at molecules for which $\lambda_m \neq -\lambda_{m+1}$, $\Delta\lambda = -\lambda_{m+1} - \lambda_m > 0$

$$f_i^{(R)} = C_i^{(m)^2} + C_i^{(m+1)^2} - \frac{\Delta\lambda}{\lambda_m} C_i^{(m+1)^2}$$

In case (3°) $S_i^{(E)}$ is determined prevalent by term $\frac{C_i^{(m-1)^2}}{\lambda_{(m-1)}} (i = 1, 2, \dots, l)$. We point out that this case cannot be found at molecules where the electrophilic attack may occur at all conjugated atoms, as it clearly results from the normalization of molecular orbitals and the ordering relation of the values λ_j .

$$S_r^{(E)} = \max_{1 \leq i \leq l} \{S_i^{(E)}\}, \text{ when } |C_r^{(m-1)}| = \max_{1 \leq i \leq l} \{|C_i^{(m-1)}|\}.$$

In case (4°) $S_r^{(E)}$ with the highest value is determined prevalent by the last occupied orbital, in case (5°), by the last and last but one occupied orbitals and in case (6°), by the last but one occupied orbital. Thus, in cases (1°) and (4°) the frontier orbital is the last occupied orbital; in cases (3°) and (6°), the last but one occupied orbital is the frontier orbital and in cases (2°) and (5°) there are two frontier orbitals. An argument taking into account the last but two occupied orbital is not interesting, as we should have:

$$|C_i^{(m-2)}| > \sqrt{\frac{\lambda_{m-2}}{\lambda_{m-1}}} |C_i^{(m-1)}|; |C_i^{(m-2)}| > \sqrt{\frac{\lambda_{m-2}}{\lambda_m}} |C_i^{(m)}|.$$

which is quite unlikely.

An analogue discussion may be done for the radicalic attack.

The furan, furfural and benzofuran studied⁹ with the parameters of Pilar and Morris¹⁰ are offering an illustration of case (3°). Thus, the electrons π_3, π_4, π_5 of furan, furfural and benzofuran respectively, have a probability to be found on oxygen fifty times higher than the probability of being at any other atom, where a substitution may occur. The last but one orbital is therefore the frontier orbital. In this orbital, the electron density is maximal in positions 2, 5 and 2 respectively, for furan, furfural and benzofuran, in accordance with the chemical behaviour, contrary the knowledge till now¹¹. The indications of this reactivity indice for these heteroaromatic compounds are irrespective of the fact that the most reactive position is intersected or not intersected by the frontier orbital, in discord with Davies¹².

The argument above concerning the frontier orbitals seems to complicate very much the study of the reactivity of a molecule by means of this indice, whose advantage is precisely its simple drawing-up. Most of the molecules are situated in cases (1°) and (4°). Therefore, when the most reactive position is known, we shall calculate the frontier electron density in the usual manner applied till now. If it is not in concordance with the chemical behaviour, we shall apply the argument in this paper. Anyhow, we should apply to the results of this paper, to avoid errors when establishing by means of this indice the most reactive position of a molecule whose chemical behaviour is unknown.

To conclude, we shall define as frontier orbital, the orbital having the most susceptible electrons for the electronic transfer, in neighbourhood of the transition state.⁸ In most cases the last occupied orbital is the frontier orbital for the electrophilic substitution.

The author want to thank dr. H. Fujimoto (Kyoto) for this useful remark relating to the conditions $\max \{a + b + c\} = l$, $\max \{a + b\} \neq 0$, $\max \{a + b\} \neq 0$, $\max \{b + c\} \neq 0$.

13—XI—1969

Departament of physical chemistry of
macromolecumes Bucharest University
Bd. Republicii 13 București

NOTES

1. K. Fukui, T. Yonezawa and H. Shingu, *J. Chem. Phys.* **20**, 722 (1952)
2. K. Fukui, T. Yonezawa and C. Nagata, *J. Chem. Phys.* **31**, 551 (1959)
3. B. Pullman, *J. Chem Phys.* **31**, 551 (1959)
4. D. Greenwood, *J. Chem. Phys.* **31**, 552 (1959)
5. S. S. Sung, O Chalvet and R. Daudel, *J. Chem, Phys.* **31**, 553, (1959)
6. K. Fukui, "Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology" edited by P. O. Lowdin and B. Pullman Academic Press, New York 1964, p. 522.
7. K. Fukui, T. Yonezawa and C. Nagata, *Bull Chem. Soc. Japan*, **27**, 423 (1954).
8. K. Fukui, T. Yonezawa, C. Nagata and H. Shingu, *J. Chem. Phys.* **22**, 1433, (1954).
9. A. O. Fulea, A. Botea and D. A. Isăcescu, *Anal. St. Univ. București, Chimie*, **16**, 65 (1967).
10. F. L. Pilar and J. R. Morris, *J. Chem, Phys.* **34**, 389 (1961).
11. J. Ridd, "Physical Methods in Heterocyclic Chemistry" edited by A. R. Katritzki, Academic Press, New York 1963, p. 152.
12. D. W. Davies, *Trans. Faraday Soc.* **51**, 449 (1955).

CONTRIBUTIONS TO THE ANALYTICAL CHEMISTRY OF OSMIUM AND RUTHENIUM

VIII. Asymmetric 3-hydroxy-5-mercapto-6-R-triazines as colour reagents for osmium

Gr. POPA, C. LAZĂR and C. CRISTESCU*

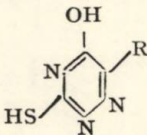
By studying the colour reactions of osmium with 3-hydroxy-5-mercapto-1.2.4-triazine and 3-hydroxy-5-mercapto-6- (methylmercapto) 1.2.4-triazine the proper conditions for the spectrophotometric determination of this element in the presence of 2 M sulphuric acid were found. The methods allow to determine up to 1.2. μg Os/ml at the wavelengths of 530 nm and 475 nm respectively

It is known that osmium reacts with many organic reagents containing in their molecule the $> \text{C} = \text{S}$ group and gives coloured soluble compounds. Among these reagents some thiourea (1) and thiosemicarbazide derivatives (2, 3), as well as some thiosemicarbazones (4, 5) can be mentioned.

Some systematic studies carried out on the colour reactions of osmium with a series of 6-substituted derivatives of 3-mercapto-5-hydroxy-1.2.4-triazine led to some interesting conclusions about the effect of the substituents on the sensitivity of colour reactions.

In table 1 are summarized some of the obtained data.

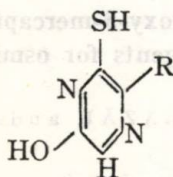
TABLE I

The reagent	R	λ_{nm}	Beer's range μg Os/ml	Ref.
 I.	H	560	1.0—22.0	6
	CH_3	500	1.0—24.0	3
	$(\text{CH}_3)_2$	430	1.0— 8.0	3
	COOH	430	1.5—60.0	7
	COOC_2H_5	430	1.5—60.0	7
	CH_2COOH	353	1.5—60.0	8
	$\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	355	1.5—60.0	8
	$\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	430	0.5— 7.2	6

* Chemical Pharmaceutical Research Institute — Bucharest

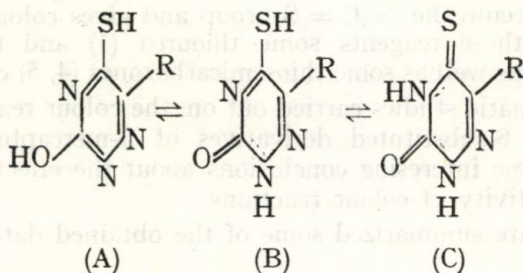
This table shows that the substitution of hydrogen in the position 6 of 3-mercapto-5-hydroxy-1.2.4-triazine with various substituents leads to some changes in the sensitivity of colour reactions.

Proceeding with this study, we proposed to ourselves to change the basic structure of reagent I by interchanging two groups —SH and —OH in the same positions 3 and 5 of asymmetric triazine. By substituting with various radicals the hydrogen in the position 6 of the resulted reagent a new class of asymmetric triazines with the general formula II was obtained.



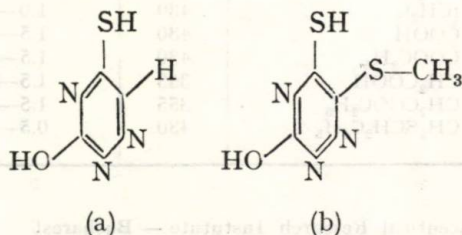
II.

It must be remarked that this triazine class can also be present in solution in the following tautomeric forms:



In strong alkaline medium the form (A) is stable, in weak alkaline medium the form (B) is stable and in acid medium the form (C) is stable.

The present paper reports the results obtained by studying the reaction of osmium with the first two derivatives of the new class of compounds II, namely: 3-hydroxy-5-mercapto-1.2.4-triazine (a), (9) and 3-hydroxy-5-mercapto-6-(methyl-mercapto)-1.2.4-triazine (b), (10).



EXPERIMENTAL

Apparatus. For the spectrophotometric measurements a Beckman spectrophotometer model DB with recording was used. The pH values were measured with a pH-meter model MV-11.

Reagents. The osmium solution was prepared by dissolving 1 gr of BDH OsO_4 in 0.2 M sodium hydroxide and its titre was ascertained by the tebezone method (4). The 0.1% solutions of reagents (a) and (b) were also prepared in 0.2 M sodium hydroxide. For studying the effect of the concentration and nature of the acid aqueous solutions of hydrochloric and sulphuric acid of various concentrations were prepared.

For studying the interferences solutions of Fluka RuCl_3 , PdCl_2 and BDH H_2PtCl_6 of various concentrations were also used.

Procedure. All the samples were prepared in 25 ml graduated flasks in which the solutions were added successively as follows: osmium, reagent, acid and the mixture was made up to the mark with distilled water.

For studying the effect of acid concentration the samples contained: 1 ml of osmium solution with titre 14 $\mu\text{g Os/ml}$, 2 ml of solution of reagent (a) or (b) and various amounts of sulphuric acid of various concentrations. The absorbance of each sample was measured every 10 minutes up to 2 hrs.

The effect of reagent concentration on absorbance was studied on samples prepared by mixing 1 ml of OsO_4 solution with various amounts of reagent solution and 2 ml of 2 M sulphuric acid.

For determining the absorption spectra of the reagents against water, 2 ml of reagent solution was mixed in 25 ml graduated flasks with 2 ml of 2 M sulphuric acid. The absorption spectra of the resulted coloured compounds were measured on samples containing 1 ml of osmium solution, 2 ml of reagent solution and 2 ml of 2 M sulphuric acid.

The check of Beer's law was carried out on samples prepared in the same conditions each sample contained besides various amounts of osmium, also 2 ml of reagent solution and 2 ml of sulphuric acid.

Results and discussion

Effect of reagent. The study of the effect of reagent concentration on the absorbance values pointed out the fact that for keeping a constant value of absorbance it is sufficient to add to each sample 2 ml of reagent solution.

Effect of pH. The absorbance measurements performed on samples prepared in alkaline medium pointed out the fact that in these conditions the maximum value reached by the absorbance is small. In the presence of hydrochloric and sulphuric acid the maximum absorbance is higher than that previously obtained in alkaline medium.

Effect of time. As it was shown in alkaline medium the reaction proceeds very slowly, the maximum absorbance being reached after about 120 min. On the contrary, in acid medium the maximum absorbance is reached much



quicker. With rise in acid concentration it was found that the time necessary for reaching the maximum absorbance diminishes.

Thus, in case of using HCl in concentrations up to 2 M the maximum absorbance is reached as quicker as the concentration is closer to this value. The presence of higher acid concentrations does not effect the value of the maximum absorbance reached within the first 10 min.

The presence of sulphuric acid in concentrations higher than 5 M does not effect the value of the maximum absorbance which is also reached within the first 10 min. At concentrations lower than 5 M the reaction proceeds slowly.

For these reasons the acid used in all samples was 2 M sulphuric acid.

The absorption spectra. Figure 1 shows the absorption spectra of the reagents (a) and (b) against water, as well as the absorption spectra of the coloured compounds resulted from the reaction there of derivatives with osmium.

This figure shows that at wavelengths of 530 nm and 475 nm corresponding to the absorption bands which appear at the two resulted coloured compounds the absorbance of the reagents is negligible.

The fact that the absorption spectrum (B) corresponding to the coloured compound resulted from the reaction Os-(b) differs from spectrum (A) can be put on the account of the effect of $-\text{SCH}_3$ group grafted to the molecule of 3-hydroxy-5-mercapto-1,2,4-triazine on the reaction.

Moreover, the position and the intensity of these bands differ from the position and the intensity of the bands of the coloured compounds resulted from the reactions of osmium with the similar compounds of substituted triazines of group I, given in table 1.

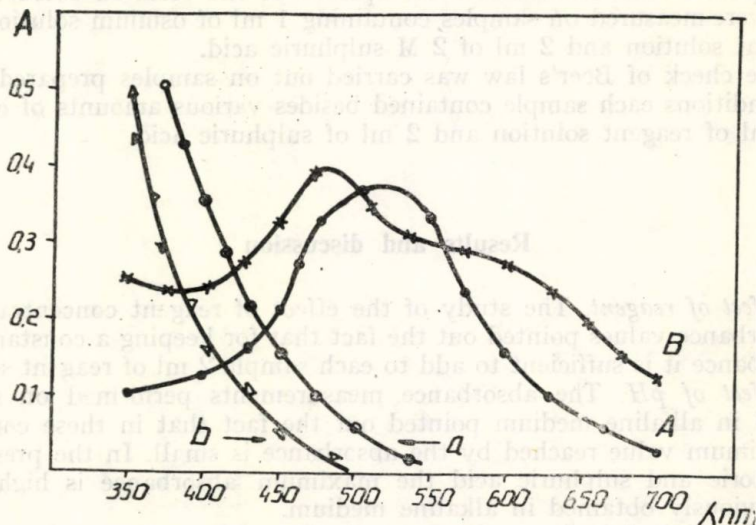


Fig. 1. The absorption spectra.

a. — reagent (a) against water; b. — reagent (b) against water; A. — compound resulted from the reaction Os-(a); B. — compound resulted from the reaction Os-(b)

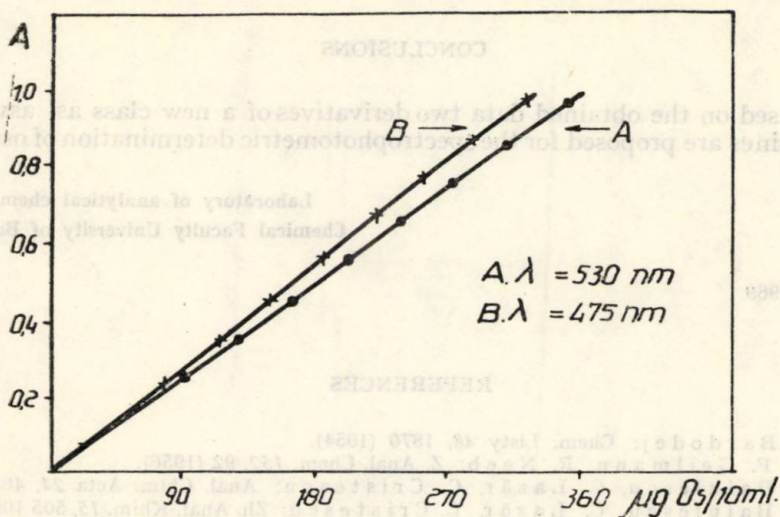


Fig. 2. Checking Beer's law.

A. — reaction Os-(a) at $\lambda = 530$ nm
 B. — reaction Os-(b) at $\lambda = 475$ nm

Checking Beer's law. The study of the effect of osmium concentration on absorbance values at the wavelengths of 530 nm in case of using reagent (a) and of 475 nm in case of using reagent (b) led to the results shown in figure 2.

This figure shows that Beer's law is obeyed in the concentration ranges 1.2—36.0 $\mu\text{g Os/ml}$ and 1.2—34.0 $\mu\text{g Os/ml}$, respectively.

From these data it may be concluded that the substitution of the hydrogen atom in position 6 of 3-hydroxy-5-mercapto-1,2,4-triazine with $-\text{SCH}_3$ group does not substantially change the sensibility of the reaction with osmium.

The composition of the resulted compounds. An attempt was made to determine the combination ratio Os/R by means of the methods of continuous variations (11) and of molar ratios (12). The measurements could be performed only on the samples containing an excess of the reagent, for all samples containing osmium in excess gave a black precipitate of OsO_4 .

Consequently it may be assumed that the present reactions do not involve a mere process of complexing. The presence of complicated redox systems is very probable.

Interferences. By studying the effect of the ions Hg^{2+} , Bi^{3+} , Ru^{3+} , Pd^{2+} , Pt^{4+} , Au^{3+} , UO_2^{2+} on the reactions it was found that excepting platinum which can be tolerated up to the ratio $\text{Os/Pt} = 1/3$, all the other ions inhibit the determinations.

CONCLUSIONS

Based on the obtained data two derivatives of a new class as asymmetric triazines are proposed for the spectrophotometric determination of osmium.

Laboratory of analytical chemistry
Chemical Faculty University of Bucharest

15—X—1969

REFERENCES

- 1.—Z. Bardodej: Chem. Listy 48, 1870 (1954).
- 2.—W. F. Geilmann, R. Neeb: Z. Anal. Chem. 152, 92 (1956).
- 3.—G. Baiulescu, C. Lazăr, C. Cristescu: Anal. Chim. Acta 24, 463 (1961)
- 4.—G. Baiulescu, C. Lazăr, C. Cristescu: Zh. Anal. Khim. 15, 505 105 (1960).
- 5.—Gr. Popa, C. Lazăr, I. Ciurea, C. Cristescu: Anal. Univ. Buc. 72, 85 (1963).
- 6.—C. Lazăr, Gr. Popa, C. Cristescu: Anal. Chim. Acta 47, 166 (1969).
- 7.—Gr. Popa, C. Lazăr, I. Ciurea, C. Cristescu: Anal. Univ. Buc. 77, 59 (1962).
- 8.—Gr. Popa, I. Ciurea, C. Lazăr, C. Cristescu: Anal. Univ. Buc. 72, 91 (1963).
- 9.—Y. Mizuno, M. Ikehara, K. A. Watranabe: Chem. Pharm. Bull. (Japan) 10, 647 (1962).
- 10.—C. Cristescu, S. Sitaru: Rev. Rom. Chim. in press.
- 11.—P. Job: Ann. Chim. (Fr.) 9, 113 (1928).
- 12.—A. E. Harvey, D. L. Manning: J. Am. Chem. Soc. 72 4488 (1950)

STRUCTURA ȘI REACTIVITATEA TIOAMIDELOR

CERCETĂRI ASUPRA HIDROLIZEI TIOAMIDELOR

Hidroliza alcalină a unor amide, nitrili și tioamide aromatice

DINU ZĂVOIANU, EUGENIA CAVADIA și CORNELIA FULEA

În scopul lămuririi mecanismului reacției de hidroliză în mediu alcalin a tioamidelor se urmărește hidroliza comparativă a unor amide și tioamide corespondente, respectiv a unor nitrili și a tioamidelor corespondente. Se constată în general că hidroliza alcalină a tioamidelor este mai lentă decât hidroliza alcalină a amidelor corespondente. Totodată parametrii de activare au valori mai scăzute în cazul tioamidelor față de cazul nitrililor, datorită probabil encombrării sterice care există atât în starea inițială cit și în starea de tranziție a reacției.

În scopul elucidării relațiilor dintre structura și reactivitatea combinațiilor organice, unul din autori a studiat într-o serie de note (1—4) comportarea în reacția de hidroliză alcalină a unor amide de tip fenilacetamidă substituită fie cu un singur substituent, fie cu doi substituenți. S-a constatat că în general, amidele secundare reacționează mai repede decât nitrilii corespunzători, având starea inițială mai apropiată din punct de vedere energetic de starea de tranziție. Din cauza aceasta valorile parametrilor de activare ale amidelor secundare prezintă scăderi față de valorile parametrilor de activare ale nitrililor corespunzători.

În cazul amidelor terțiare (5), se pun în evidență diversele efecte, ca cel de volum sau cel de inhibiție sterică a solvării care determină o creștere a parametrilor de activare sau o scădere a acestora comparativ cu valorile parametrilor de activare ale amidelor secundare.

Continuând cercetările asupra hidrolizei alcaline a compușilor cu azot în molecula organică, în lucrarea de față se prezintă rezultatele obținute la hidroliza alcalină a unor tioamide comparativ cu cea a amidelor corespondente, precum și hidroliza comparată a unor nitrili și tioamide.

Astfel, au fost studiate din punct de vedere cinetic următoarele serii de reacție:

- acetamida—tioacetamida
- benzamida—tiobenzamida
- fenilacetamida—tiofenilacetamida
- o-tolil acetonitril—o-tolil tioacetamida
- 2,5 dimetilfenilacetonitril—2,5 dimetilfeniltioacetamida
- difenilacetonitril—difeniltioacetamida

Hidroliza lor alcalină s-a făcut în aceleași condițiuni experimentale ca și pentru seriile studiate anterior (5), rezultatele fiind trecute în tabelele 1—4.

TABELUL Nr. 1

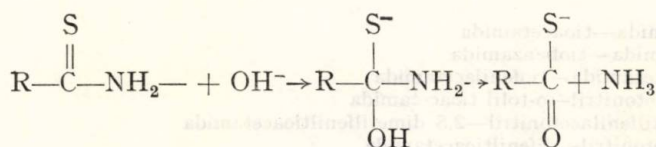
Hidroliza seriei amidelor și tioamidelor la 99,8°C.,

a = 0,2480 moli/l; b = 0,9980 moli/l

Acetamida		Benzamida		Fenilacetamida	
t, h	x	t, h	x	t, h	x
0	0	0	0	0	0
0,33	0,0485	1	0,0864	0,25	0,0349
0,5	0,0808	1,5	0,0975	0,5	0,0801
0,66	0,1029	2	0,1192	0,75	0,1095
0,84	0,1251	2,5	0,1358	1,25	0,1538
$k_{\text{mediu}} = 0,815 \pm 0,01$ l/mol.h;		$k_{\text{mediu}} = 0,349 \pm 0,01$ l/mol.h;		$k_{\text{mediu}} = 0,792 \pm 0,01$ l/mol.h	
Tioacetamida		Tiobenzamida		Tiofenilacetamida	
t, h	x	t, h	x	t, h	x
0	0	0	0	0	0
1	0,0562	2,5	0,0838	1	0,0480
1,5	0,0755	3,5	0,1076	2	0,1172
2	0,0828	5	0,1252	2,5	0,1278
2,5	0,1031	5,5	0,1358	3	0,1434
3	0,1064			3,5	0,1500
3,5	0,1147			5,5	0,1727
$k_{\text{mediu}} = 0,231 \pm 0,01$ l/mol.h;		$k_{\text{mediu}} = 0,163 \pm 0,01$ l/mol.h;		$k_{\text{mediu}} = 0,289 \pm 0,01$ l/mol.h	

Discutarea rezultatelor

Din examinarea rezultatelor cinetice consemnate în tabelele 1—5, se constată că reacția de hidroliză a tioamidelor decurge după mecanismul reacțiilor bimoleculare cu mase neechivalente, ceea ce arată că stadiul determinant al reacției este atacul nucleofil al ionului OH⁻ asupra grupării funcționale tioamidă:



TABELUL Nr. 2

Hidroliza seriei amidelor și tioamidelor la 117°C.

a = 0,2480 moli/l; b = 0,9980 moli/l

Acetamida		Benzamida		Fenilacetamida	
t, h	x	t, h	x	t, h	x
0	0	0	0	0	0
0,16	0,0591	0,66	0,1054	0,25	0,1037
0,33	0,1274	0,84	0,1136	0,40	0,1517
0,50	0,1570	1	0,1349	0,55	0,1555
0,66	0,1774			0,75	0,1714
0,84	0,1884				

 $k_{\text{mediu}} = 2,071 \pm 0,01$
1/mol.h;

 $k_{\text{mediu}} = 0,844 \pm 0,01$
1/mol.h;

 $k_{\text{mediu}} = 2,080 \pm 0,01$
1/mol.h

Tioacetamida		Tiobenzamida		Tiofenilacetamida	
t, h	x	t, h	x	t, h	x
0	0	0	0	0	0
0,25	0,0287	0,25	0,0234	0,25	0,0276
0,50	0,0574	0,50	0,0414	0,50	0,0606
0,75	0,0765	0,75	0,0584	0,75	0,0849
1	0,0871	1	0,0680	1	0,1019
1,50	0,0988			1,25	0,1147
1,75	0,1041			1,75	0,1317

 $k_{\text{mediu}} = 0,515 \pm 0,01$
1/mol.h;

 $k_{\text{mediu}} = 0,369 \pm 0,01$
1/mol.h;

 $k_{\text{mediu}} = 0,529 \pm 0,01$
1/mol.h

TABELUL Nr. 3

Amida (tioamida)	$k_{99,8^\circ\text{C}}$ 1/mol.h	$k_{117^\circ\text{C}}$ 1/mol.h	$E_{\text{Kcal/mol}}$	$\Delta H_{\text{Kcal/mol}}^\ddagger$	$\Delta S_{\text{u.e}}^\ddagger$
CH_3CONH_2	0,815	2,071	15,8	15,1	-39
CH_3CSNH_2	0,231	0,515	14	13,2	-41
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$	0,349	0,844	15	14,2	-38
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CSNH}_2$	0,163	0,369	13,8	13	-43
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CONH}_2$	0,792	0,280	16,7	15,9	-32
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CSNH}_2$	0,289	0,529	10,2	4,9	-51

Pe baza constantelor de viteză s-au calculat parametrii de activare care sînt trecuți în tabela 3.

Din rezultatele cuprinse în tabela 3 se observă că în general reacția de hidroliză alcalină a tioamidelor decurge mai încet decît cea a amidelor corespondente, constantele de viteză pentru tioamide fiind mai mici decît cele ale amidelor. În cazul tioamidelor energiile de activare sînt mai mici decît pentru amide.

De asemenea se mai constată că în cazul acetamidei și fenilacetamidei, precum și în cazul tioacetamidei și feniltioacetamidei, constantele de viteză sînt foarte apropiate.

Benzamida și tiobenzamida prezintă constante de viteză mai scăzute decît celelalte substanțe (acetamida-tioacetamida și fenilacetamida-feniltioacetamida).

TABELUL Nr. 4

Hidroliza nitrililor și tioamidelor la 99,8°C

a = 0,2480 moli/l; b = 0,9980 moli/l

0-Tolilacetnitril		0-Toliltioacetamida		2,5-Dimetilfenilaceto nitril	
t, h	x	t, h	x	t, h	x
0	0	0	0	0	0
1,25	0,0520	1,25	0,0480	0,5	0,0240
1,5	0,0620	1,5	0,0560	0,75	0,0370
1,75	0,0730	1,75	0,0660	1	0,0490
2	0,0800	2	0,0750	1,5	0,0690
2,25	0,0890	2,25	0,0820	1,75	0,0770
2,5	0,0960	2,5	0,0880	2	0,0850
		3	0,0990	2,25	0,0930
		3,25	0,1030	2,5	0,0990
		3,5	0,1090	2,75	0,1050
$k_{\text{mediu}} = 0,202 \pm 0,01$ 1/mol.h		$k_{\text{mediu}} = 0,181 \pm 0,01$ 1/mol.h		$k_{\text{mediu}} = 0,218 \pm 0,01$ 1/mol.h	
2,5-Dimetilfenil tioacetamida		Difenilacetnitril		Difeniltioacetamida	
t, h	x	t, h	x	t, h	x
0	0	0	0	0	0
1	0,0366	1	0,0200	1	0,0543
2	0,0741	1,25	0,0260	1,5	0,0644
3	0,1057	1,5	0,0320	2	0,0753
4	0,1255	1,75	0,0370	2,25	0,0831
5	0,1413				
$k_{\text{mediu}} = 0,183 \pm 0,01$ 1/mol.h		$k_{\text{mediu}} = 0,090 \pm 0,01$ 1/mol.h		$k_{\text{mediu}} = 0,185 \pm 0,01$ 1/mol.h	

Parametrii de activare

Din datele privind entalpia de activare și entropia de activare se constată că în general entalpiile de activare și entropiile de activare au valori mai scăzute în cazul tioamidelor comparativ cu amidele. Probabil, în cazul tioamidelor caracterul polar mai puțin marcat ca la amide, determină o diminuare a inhibiției polare a solvării, ceea ce provoacă o scădere a valorilor entalpiilor de activare și entropiilor de activare.

TABELUL Nr. 5

Hidroliza nitrililor și tioamidelor la 117°C

a = 0,2480 mol/l; b = 0,9980 mol/l

0-Tolilacetanitril		0-Toliltioacetamida		2,5-Dimetilacetanitril	
t,h	x	t,h	x	t,h	x
0	0	0	0	0	0
0,5	0,0570	0,25	0,0158	0,5	0,0500
0,66	0,0760	0,5	0,0336	0,66	0,0650
0,83	0,0890	0,75	0,0484	0,83	0,0770
1	0,1010	1	0,0613	1	0,0860
1,16	0,1170	1,25	0,0721	1,16	0,0940
1,33	0,1260	1,5	0,0840	1,33	0,1010
1,5	0,1330			1,5	0,1070

$$k_{\text{mediu}} = 0,553 \pm 0,01$$

$$1/\text{mol.h}$$

$$k_{\text{mediu}} = 0,283 \pm 0,01$$

$$1/\text{mol.h}$$

$$k_{\text{mediu}} = 0,446 \pm 0,01$$

$$1/\text{mol.h}$$

2,5-Dimetiltioacetamida		Difenilacetanitril		Difeniltioacetamida	
t,h	x	t,h	x	t,h	x
0	0	0	0	0	0
1,25	0,0820	0,66	0,0360	0,82	0,0502
1,5	0,0978	0,82	0,0440	1	0,0618
1,75	0,1196	1	0,0540	1,16	0,0722
2	0,1293	1,1	0,0610	1,33	0,0806
2,25	0,1372	1,2	0,0640	1,5	0,0880
2,5	0,1451	1,3	0,0660		
		1,4	0,0690		
		1,5	0,0720		
		1,6	0,0760		

$$k_{\text{mediu}} = 0,362 \pm 0,01$$

$$1/\text{mol.h}$$

$$k_{\text{mediu}} = 0,244 \pm 0,01$$

$$1/\text{mol.h}$$

$$k_{\text{mediu}} = 0,294 \pm 0,01$$

$$1/\text{mol.h}$$

TABELUL Nr. 6

Nitril (tioamida)	$k_{99,8^{\circ}\text{C}}$ 1/mol.h	$k_{117^{\circ}\text{C}}$ 1/mol.h	$E_{\text{Kcal/mol}}$	$\Delta H^{\ddagger}_{\text{Kcal/mol}}$	$\Delta S^{\ddagger}_{\text{u.e}}$
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CN}$	0,202	0,553	17,06	16,02	—34
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CSNH}_2$	0,181	0,283	7,5	6,7	—59
$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}$	0,218	0,446	12,1	11,3	—47
$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CSNH}_2$	0,183	0,262	11,5	10,7	—49
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH-CN}$ C_6H_5	0,090	0,244	16,9	16,1	—35
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCSNH}_2$ C_6H_5	0,185	0,293	7,6	6,8	—59

O altă caracteristică se observă în cazul tioamidelor și anume, variația entalpiilor de activare și entropiilor de activare, care scad sensibil în cazul feniltioacetamidei. Această scădere poate fi atribuită deosebirii de efect inductiv între radicalii metil și fenil, care facilitează sau nu inhibiția polară a solvătării.

Din examinarea datelor consemnate în tabela 6, se constată că în general energiile de activare ale tioamidelor au valori mai mici decât cele ale nitrililor corespunzători.

De asemenea, se observă că în cazul 2,5-dimetilfenilacetonitrilului, energia de activare scade comparativ cu cea a o-tolil acetonitrilului, din cauza influenței inductive a radicalului metil situat în poziția para față de celălalt radical metil situat în poziția orto. Structura 2,5-dimetil fenilacetonitrilului este mai complicată decât cea a o-tolilacetonitrilului și starea de tranziție a reacției de hidroliză alcalină se caracterizează printr-un număr redus de mișcări interne, ceea ce duce la valori mai negative pentru energia de activare, entalpia de activare și entropia de activare, comparativ cu valorile observate la o-tolilacetonitril.

O altă constatare interesantă o constituie scăderea parametrilor de activare în cazul tioamidelor comparativ cu seria nitrililor. Aceasta se explică probabil prin faptul că în cazul tioamidelor, starea inițială și starea de tranziție sînt mult mai compacte ca în cazul nitrililor corespunzători. Moleculele tioamidelor fiind mai complicate în apropierea centrului de reacție, după regula lui Price și Hammett (6) vor pierde mai multă entropie în starea de tranziție și în consecință entropia de activare va deveni mai negativă.

În concluzie reacția de hidroliză alcalină a tioamidelor are loc după aceleași reguli observate în cazul nitrililor și amidelor, parametrii de activare avînd însă valori mai negative.

Catedra de chimie organică
Facultatea de chimie
Universitatea București

BIBLIOGRAFIE

- [1]. Angelescu E., Vasiliu G. și Zavoianu D.: Studii și cercetări de chimie Acad. R.P.R. 3, 485. (1961).
- [2]. Zavoianu D. și Cocu F.: Rev. Chimie București 18, 587 (1967).
- [3]. Zavoianu D., Cocu F. și Pop D.: Rev. Chimie București 21, 9.527 (1970)
- [4]. Zavoianu D., Cocu F. și Pop D.: Analele Univ. București, Seria Științele Naturii 2 (1969) (sub tipar)
- [5]. Zavoianu D.: Chemistry oil and gas in Romania 1. 18. (1970)
- [6]. Angelescu E., Vasiliu G., Zavoianu D. și Nan F.: Studii și cercetări de chimie, Acad. R.P.R., 2, 459 (1961).

LA STRUCTURE ET LA REACTIVITÉ DES THIOAMIDES

Recherches sur l'hydrolise des thioamides. L'hydrolise alcaline de quelques amides et thioamides aromatiques.

R É S U M É

En étudiant les réactions d'hydrolise alcaline des thioamides par comparasion aux nitriles et amides correspondantes on constate que en general l'hydrolise alcaline des thioamides est plus lente que celle des amides et des nitriles, De même on peut constater que les paramètres d'activations pour les thioamides ont des valeurs moindres que celles des nitriles à cause de l'encombrement stérique plus grand pour les thioamides

ANALIZA SPECTROGRAFICĂ A UNOR ZGURI METALURGICE FEROASE

Gr. POPA, V. DUMITRESCU, și Ș. MOLDOVEANU

În această lucrare se determină Mg, Mn, Fe, Al și Si din zgurile metalelor feroase.

S-a propus o metodă de determinare spectrografică a acestor elemente în domeniul de concentrație: Mg 8–18%; Mn 1–20%; Fe 7–20%; Al 7–18%; Si 12–30%; utilizând următoarele lungimi de undă: Mg 2802,70 Å; Mn 2576,101 Å; Fe 2522,848 Å; Al 3082,12 Å; Si 2506,80 Å.

Analiza spectrografică a zgurilor se realizează folosind diferite tehnici, privind condițiile de excitație, spectrograful utilizat, modul diferit de introducerea probei în atmosfera caldă care produce emisia. [1, 2, 3].

În această lucrare se determină magneziul, manganul, fierul, aluminiul și siliciul din zgurile metalelor feroase.

Metoda utilizată întrebuițează excitația în arc a unei probe sub formă de pulbere fixată cu un liant în craterul unui electrod de grafit, utilizând metoda cantitativă a standardului intern.

Aparatura utilizată este cea curent înfîlînită în laboratoarele de spectroscopie și anume un spectrograf cu optică de cuarț Q-24, un generator de arc tip ABR-3 și un microfotometru rapid.

Modul de lucru

Probele de zgură sau de etalon sintetic fin majorate și uscate se amestecă în proporție de 250% în greutate cu potasiu sub formă de K_2SO_4 și cu 10% Cu metalic ce se utilizează ca standard intern. Substanța solidă se amestecă cu o soluție de colodiu 20% în proporție 1 gram substanță și aproximativ 1 mililitru soluție colodiu. Probele se introduc în craterul unui electrod de grafit de puritate T_2 care are diametrul 0,3 cm și se usucă câteva minute la aer, apoi într-o etuvă.

Se șlefuieste apoi suprafața probelor cu o piatră de polizor de carborund (fără a observa erori în determinarea Si).

Drept contra electrozi s-au folosit electrozi de grafit de puritate T_2 , cu vîrf conic sub unghi de 30° . S-a lucrat la un curent de 5 A în arc întrerupt, 4/10 sec. descărcarea și 1/10 sec. pauză.

A fost utilizată la determinări o diafragmă în trei trepte și o blendă de 5 mm. După o preexpunere de 30 sec. s-au efectuat expuneri de 2 minute.

Înregistrarea a fost efectuată pe plăci Blau Extrahart, iar revelarea acestora s-a efectuat cu un revelator Kodack pentru granulație fină, cu timp de revelare 10 minute.

S-au obținut înregistrări între 10 și 200 diviziuni D.

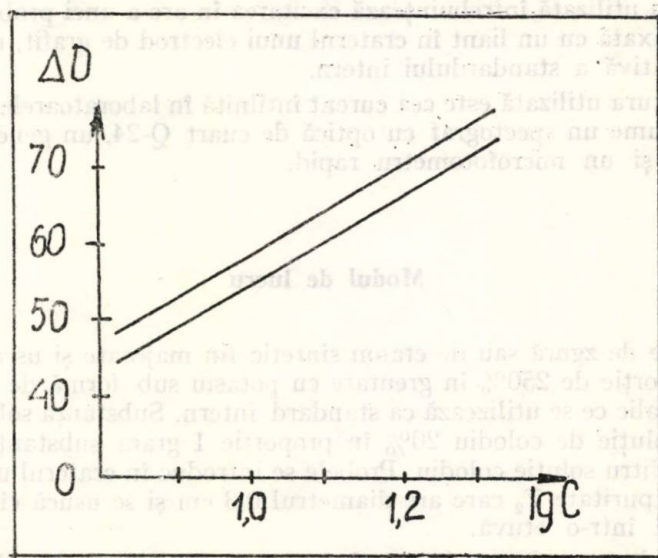
Pentru determinări s-au utilizat următoarele perechi de linii:

Mg 2802,70 Å Cu 2824,37 Å
Mn 2576,104 Å Cu 2618,37 Å
Fe 2522,848 Å Cu 2492,15 Å
Al 3082,16 Å Cu 2961,17 Å
Si 2506,90 Å Cu 2492,15 Å

Rezultate și discuții

Pentru citirea înregistrilor s-au folosit la fiecare element transmisii diferite ale diafragmei în trei trepte. Astfel pentru Mn, Si, Al și Fe s-au utilizat transmisii de 100% și pentru Mg o transmisie de 50%. Exemple de curbe de etalonare pentru fiecare din cele cinci elemente analizate se dau în figura 1—5.

Metoda a fost aplicată la determinarea elementelor menționate în concentrații cuprinse în domeniul Mg 8—18%; Mn 1—20%; Fe 7—20%; Al 7—18%; Si 12—30%, din zguri ce conțin Ca, Mg, Al, Mn, Cr, Si, Fe, Ni,



Fir. 1 — curba de etalonare a Mg.

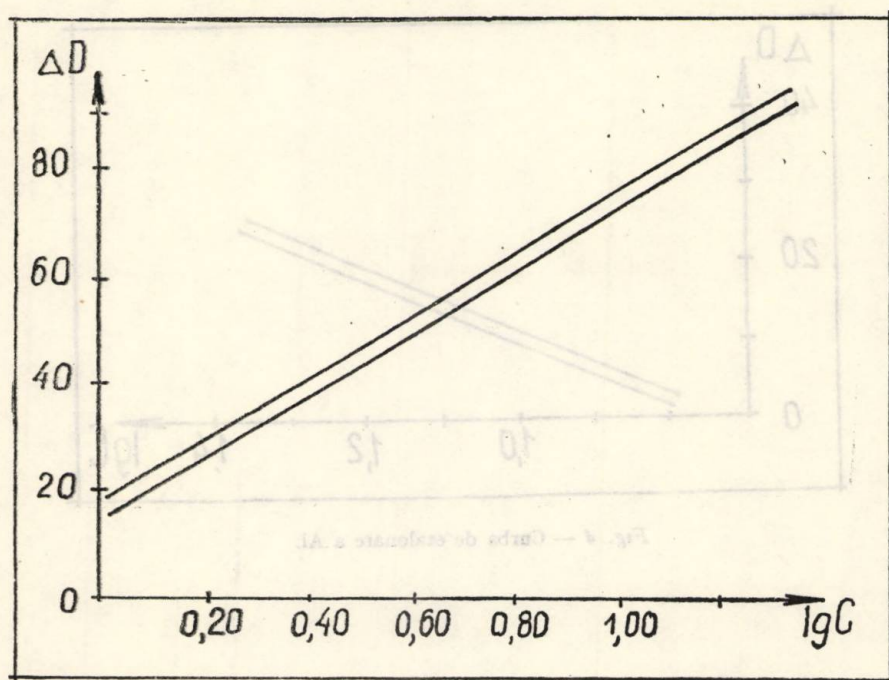


Fig. 2 — Curba de etalonare a Mn.

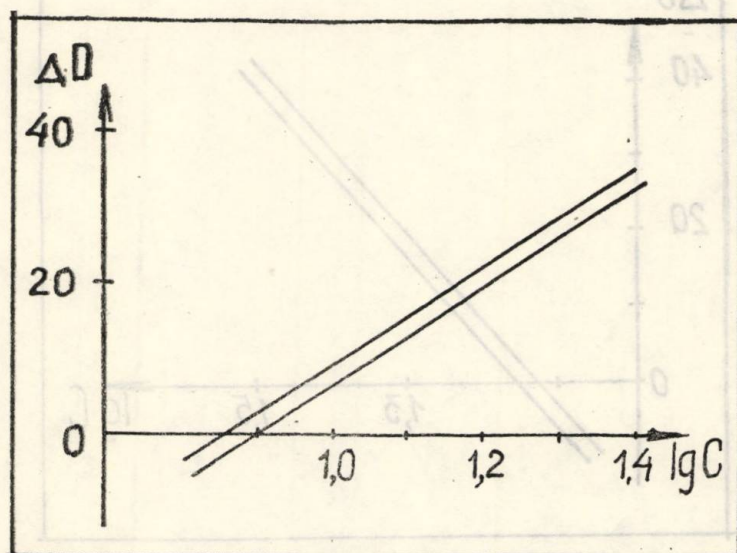


Fig. 3 — Curba de etalonare a Fe.

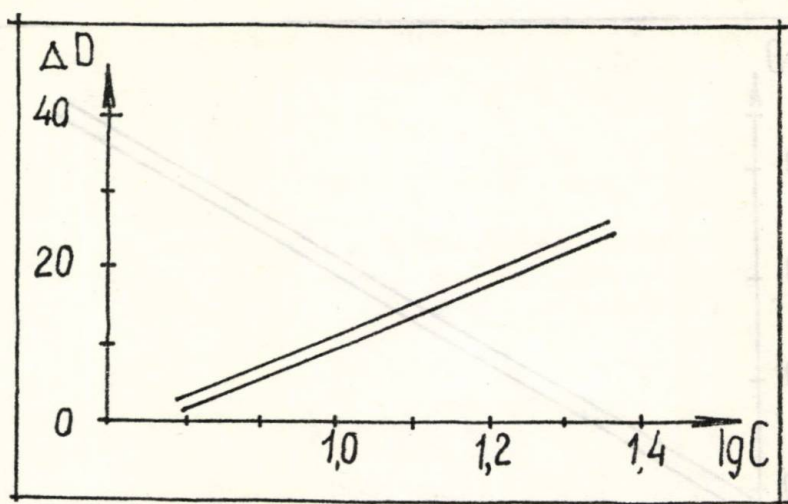


Fig. 4 — Curba de etalonare a Al.

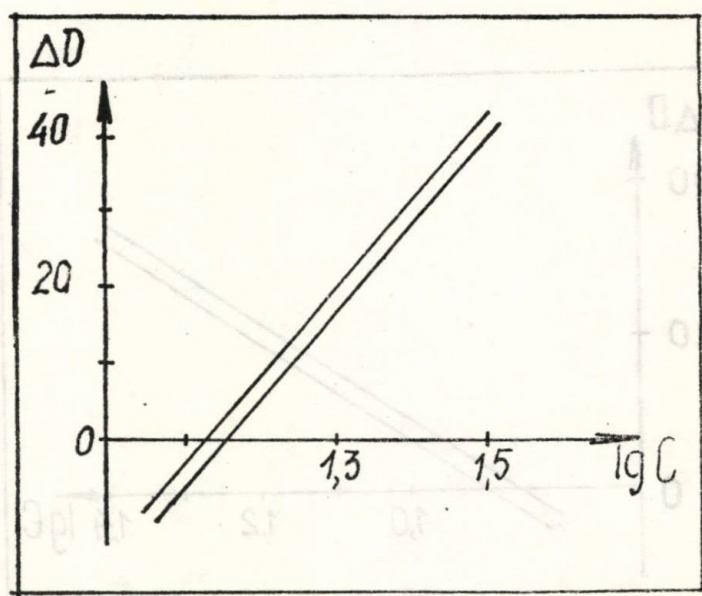


Fig. 5 — Curba de etalonare a Si.

Ti, V. Rezultatele obținute la determinarea compoziției unor zguri analizate anterior pe cale chimică au arătat că metoda este afectată de erori $\pm 5\%$ raportat la elementul de analizat.

Metoda se încadrează deci în limitele de erori întâlnite în analiza spectrală. Metoda are avantajul că introducerea probei în atmosfera caldă a arcului se poate face fără dezagregarea acesteia și nu are loc spulberarea probei ca la procedeul pulberilor.

Aparatura utilizată este cea frecventă în laboratoarele de analiză spectrală.

BIBLIOGRAFIE

1. E. V. Rouir, A. M. Vanbokestal. Rev. mét. 50, 153—158 (1953)
2. Yu. K. Kvaratskheli, Zavodsk. Lab. 26, 557—559 (1960)
3. V. D. Ivanova, L. I. Topalov. Zavodsk. Lab. 30, 1346—48 (1964)

Catedra de Chimie Analitică

13—XI—1969

СПЕКТРОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ШЛАКОВ ЖЕЛЕЗА

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В этой работе определяются Mg, Mn, Fe, Al и Si из шлаков железных металлов. Был предложен спектрографический метод определения этих элементов в области концентрации: Mg 8—18%; Mn 1—20%; Fe 7—20%; Al 7—18%; Si 12—30%, используя следующие данные волн: Mg 2802,70 Å; Mn 2576,104 Å; Fe 2522,848 Å; Al 3082,16 Å; Si 2596,90 Å.

SPECTROGRAPHICAL ANALYSIS OF SOME FERROUS METALLURGICAL SLAGS

ABSTRACT

In this paper the authors determined Mg, Mn, Fe, Al, and Si, from some ferrous metallurgical slags.

A method for the spectrographical determination of these elements have been established in the concentration range of 8—18% for Mg, 1—20% for Mn, 7—20% for Fe, 7—18% for Al and 12—30% for Si, using the following wave lengths: 2802,70 Å for Mg, 2576,104 Å for Mn, 2522,848 Å for Fe, 3082,16 Å for Al and 2596,90 Å for Si.

STUDII FIZICE ALE COMPUȘILOR DE ZIRCONIU CU DERIVAȚI AZOPIRAZOLONICI

III. Studiul stabilității termice al compușilor azopirazolonici ai zirconiului.

G r. POPA și D. CRUCERU

Se studiază stabilitatea termică a unor derivați azopirazolonici ai zirconiului și pe baza curbelor GT, GTD, și ATD se indică intervalul de temperatură în care greutatea compușilor rămâne constantă. Se determină raportul reactiv-zirconiu din datele obținute.

Duval și colaboratorii (1) au studiat termogravimetric precipitatele obținute prin precipitarea zirconiului cu diferiți reactivi organici și anorganici. Ei au determinat compoziția precipitatelor și au indicat domeniile de temperatură în care produșii respectivi au o compoziție unitară.

Derivații azopirazolonici formează, după cum se știe, precipitate greu solubile cu ioni de zirconiu. Din literatura de specialitate rezultă că studii termice s-au efectuat numai pe compusul zirconiului cu următorul derivat azopirazolonic: sarea disodică a acidului 1-fenil-3-metil-5-oxo-2-pirazolin-4-ilazo-2'-(6', 8'-naftalen disulfonic) (2).

În lucrarea aceasta se studiază produșii de zirconiu, greu solubili, obținuți prin precipitarea zirconiului cu următorii derivați azopirazolonici: tartrazina (1R), flavazina L (2R), acidul 1-fenil-3-metil-5-oxo-2-pirazolin-4-ilazo-1'-(4'-naftalen sulfonic) (3R) și sarea de potasiu a acidului 1-fenil-3-metil-5-oxo-2-pirazolin-4-ilazo-1'-(2'-hidroxi-5'-benzen sulfonic) (5R).

Reactivii 1R și 2R s-au aplicat la determinarea gravimetrică și amperometrică a zirconiului (3—6) iar reactivul 5R pentru determinarea spectrofotometrică a cantităților mici de zirconiu și de paladiu (7, 8).

Modul de lucru

Compușii azopirazolonici ai zirconiului s-au obținut prin precipitarea ionilor de zirconiu din soluții acide ($\text{pH} = 1$) cu reactivii indicați mai sus. După filtrare și spălare, precipitatele au fost uscate în aer. În figurile 1 și 2 sînt reprezentate derivatogramele atât ale compușilor de zirconiu cît și ale reactivilor, realizate pe un derivatograf unguresc model DO-102.

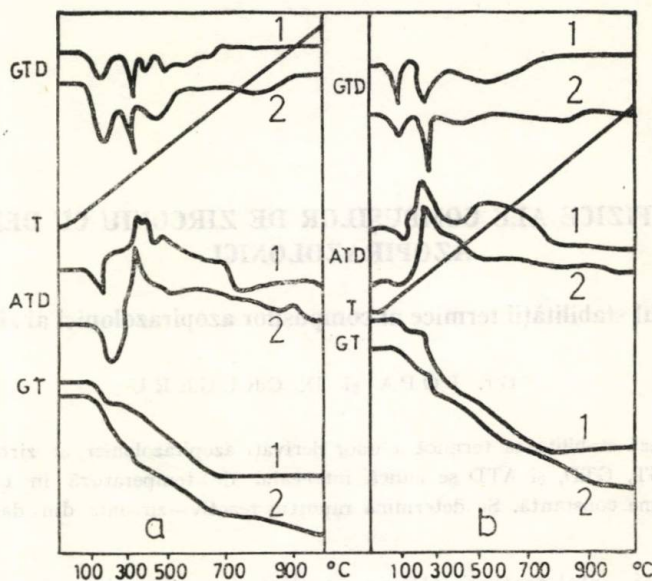


Fig. 1 — Derivatogramele compușilor de zirconiu cu reactivii 1R (a) 2R (b).

1. Derivatogramele compușilor de Zr(IV)
2. Derivatogramele reactivilor

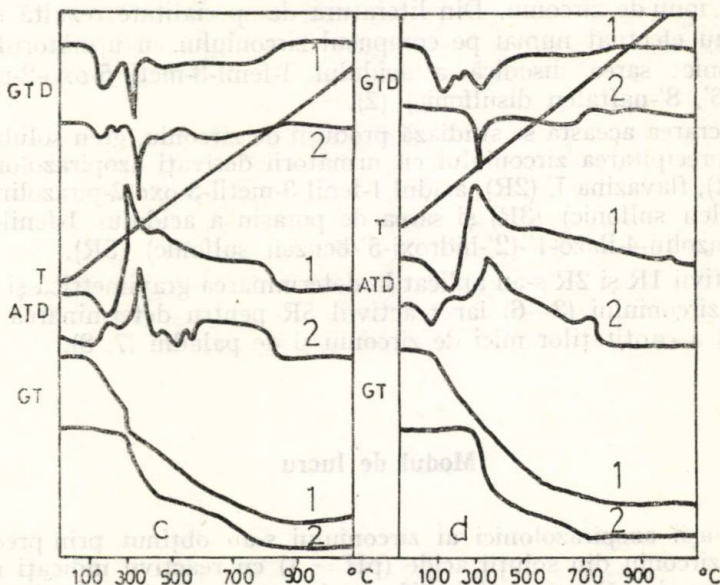


Fig. 2 — Derivatogramele compușilor de zirconiu cu reactivii 3R (c) și 5R (d).

1. Derivatogramele compușilor de Zr(IV)
2. Derivatogramele reactivilor

Comparînd curbele TG, se constată că în toate cazurile, pînă la temperatura de 90—95°C greutatea compușilor nu variază cu temperatura. În intervalul de temperatură 95—160°C are loc o scădere mai accentuată a greutății probelor, datorită pierderii apei. În cazul compușilor de zirconiu cu reactivii 1R și 2R, se observă un palier pe curbele TG între 160—240°C, pe cînd în cazul celorlalți doi compuși are loc o scădere continuă a greutății lor pînă la temperatura de cca 700°C.

Toate aceste modificări rezultă și din curbele GTD.

Din analiza curbelor ATD se constată, în majoritatea cazurilor, efectul endoterm între 90—160°C datorat deshidratării compușilor azopirazonici ai zirconului. Între 160—700°C, toate curbele arată un efect exoterm puternic, explicabil prin arderea substanțelor organice, așa după cum se observă și în cazul curbelor ATD ale reactivilor.

În tabelul 1 sînt prezentate cantitățile inițiale ale produșilor azopirazonici de zirconiu luate în studiu și cele finale, rezultate la 1000°C (ZrO_2).

TABELUL Nr. 1

Compusul	Cantitatea în g	
	inițială	finală
1	0,6395	0,1914
2	0,2988	0,0630
3	0,4047	0,0819
5	0,4809	0,1530

Calculîndu-se din datele experimentale raporturile reactiv—zirconiu—apă s-au găsit următoarele rezultate care concordă în cazul reactivilor 1R și 2R cu cele obținute prin metoda amperometrică iar, pentru ultimii doi compuși cu cele prevăzute teoretic:

$$1R : \text{Zr} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2,70 : 7,82$$

$$2R : \text{Zr} : \text{H}_2\text{O} = 1,17 : 1 : 2,30$$

$$3R : \text{Zr} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1,03 : 5,41$$

$$5R : \text{Zr} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1,64 : 3,36 \text{ sau dublind}$$

$$2 : 3,28 : 6,72$$

În cazul reactivului 5 R, dacă se lucrează în soluții diluate pînă la $3\mu\text{g Zr/ml}$ se obține un complex intern în care raportul de combinare reactiv—zirconiu, după cum rezultă din lucrarea (7), este 2 : 1. La concentrații mai mari de zirconiu se formează un precipitat greu solubil în care raportul de combinare obținut din datele termice de mai sus, este reactiv—zirconiu 2 : 3. Acest raport poate fi explicat admitînd, ca și în cazul celorlalți reactivi înlocuirea și a ionilor de potasiu de la grupările sulfonice ale liganzilor 5 R, cu radicali $-\text{ZrOOH}$.

BIBLIOGRAFIE

1. C. Duval, I. Stachchenko, Anal. Chim. Acta 5, 410 (1951)
2. Gr. Popa, Gh. Baiulescu, C. Greff, S. Moldoveanu, Anal. Chim. Acta 34, 78 (1966)
3. Gr. Baiulescu, L. Turcu, Anal. Chim. Acta 27, 33 (1959)
4. Gr. Popa, D. Negoiu, Gh. Baiulescu Anal. Chim. Acta 22, 200 (1960)
5. Gr. Popa, Gh. Baiulescu, D. Cruceru, R. Lerch Studii și Cercetări de Chimie, Acad. R.P.R., IX, 625 (1961).
6. Gr. Popa, D. Negoiu, Gh. Baiulescu, D. Cruceru, Analele Univ. București, Ser. Științ., Nat., Chim. XI (35), 87 (1962)
7. Gr. Popa, D. Cruceru, C. Greff, Analele Univ. București, Ser. Științ. Nat., Chim. (sub tipar)
8. Gh. Baiulescu, C. Greff, F. Dăneț, S. Moldoveanu, Analele Univ. București, Ser. Științ. Nat., Chim. XVI, 151 (1967).

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СОЕДИНЕНИЯХ
ЦИРКОНИИ С АЗОПИРАЗОЛОНОВЫМИ ПРОИЗВОДНЫМ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Была изучена термическая устойчивость соединений цирконии с азопиразолоновыми производными и на основе кривых ГТ, ГТД и АТД показался интервал температуры в которой вес соединений сохраняется постоянным. Рассчитаны отношения краситель-цирконий из термических данных.

ÉTUDE DE LA STABILITÉ THERMIQUE DES COMPOSÉS AZOPYRAZOLONIQUES
DU ZIRCONIUM

R É S U M É

On a étudié la stabilité thermique des quelques composé azopyrazoloniques du zirconium et en tenant compte des courbes GT, GTD et ATD, on a indiqué les intervalles des températures dans lesquelles les poids des composés restent constantes.

On a déterminé également les rapports réactif/zirconium-.

CHIMIA FENOXATIINEI

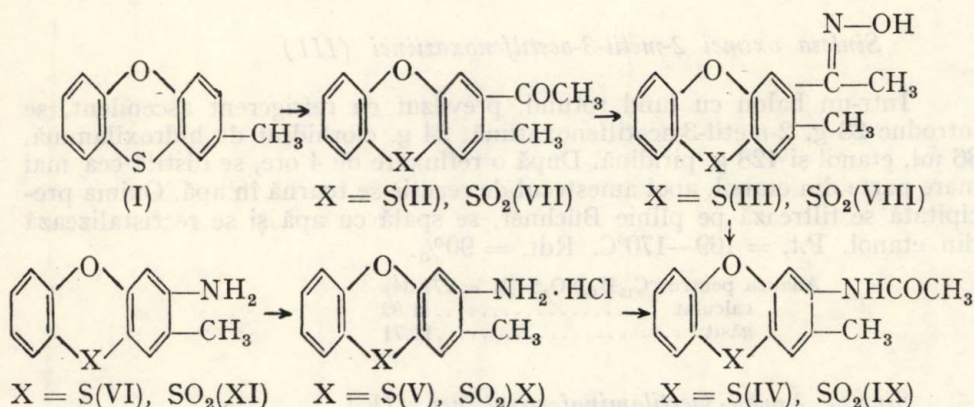
Sinteza 2-metil-3-amino-fenoxatiinei și 2-metil-3-aminofenoxatiinil-10, 10-dioxidului.

OVIDIU MAIOR și DUMITRU BACIU

Unele amine din clasa fenoxatiinei prezintă activitate antimicrobiană, ele constituind totodată materii prime importante în chimia organică preparativă. (1—3)

În această notă prezentăm sinteza 2-metil-3-aminofenoxatiinei (VI) și 2-metil-3-aminofenoxatiinil-10, 10-dioxidului (XI).

Pentru sinteza aminei (VI), s-a parcurs următoarea secvență de reacții:



2-Metil-3-aminofenoxatiinil-10, 10-dioxidul (XI) a fost preparat prin sinteze asemănătoare pornind de la 2-metil-3-acetilfenoxatiinil-10, 10-dioxid (VII).

Se menționează faptul că la efectuarea transpoziției Beckmann pe oxima (III) nu este indicată utilizarea acidului polifosforic randamentul în (IV) fiind mai scăzut decât în cazul folosirii pentaclorurii de fosfor.

Dimpotrivă aceeași reacție pe oxima (VIII) se realizează într-un timp mai scurt și cu randament mai bun, dacă vom utiliza ca agent de transpoziție acidul polifosforic.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Sinteza 2-metil-3-acetilfenoxatiinei (II)

Într-un balon de 1000 ml. prevăzut cu agitator mecanic, pilnie de picurare și refrigerent ascendent cu tub de clorură de calciu, se dizolvă 192g 2-metilfenoxatiină (I) în 600 ml. clorură de metilen, apoi se introduc 114 ml. tetraclorură de titan.

Se adaugă apoi în picături, sub agitare, într-un interval de 90 minute, 76 ml. clorură de acetyl. Pentru definitivarea reacției se mai încălzește două ore, pe baie de apă, la aproximativ 30—40° C. Complexul de reacție brun-închis se descompune în apă. Stratul organic se spală cu apă, se usucă pe clorură de calciu anhidră și se distilă sub presiune redusă. Se reține fracțiunea 195—204 ° C/3—4 Torr, care cristalizează la răcire. S-a obținut 60 g. 2-metil-3-acetilfenoxatiină cu p.t. = 74—76°C. După recristalizări repetate din etanol, substanța prezintă p.t. = 82—83°C (Lit. 75—76°C, obținută prin efectuarea reacției Friedel-Crafts în prezența clorurii de aluminiu, în mediu de sulfură de carbon (4).

Din produsul cu p.t. 74—76°, prin cromatografie în strat subțire pe silicagel G folosind sistemul de solvenți : eter de petrol-benzen-eter 7 : 2, 5 : 0, 5 se poate separa (II) în stare pură [R.f. = 0,41] decupând spotul și eluind cu benzen. P.t. = 82—83°C.

Sinteza oximei 2-metil-3-acetilfenoxaziinei (III)

Într-un balon cu fund rotund, prevăzut cu refrigerent ascendent, se introduc 28 g. 2-metil-3-acetilfenoxatiină, 24 g. clorhidrat de hidroxilamină, 86 ml. etanol și 128 g. piridină. După o refluxare de 4 ore, se distilă cea mai mare parte din etanol, apoi amestecul de reacție se toarnă în apă. Oxima precipitată se filtrează pe pilnie Büchner, se spală cu apă și se recristalizează din etanol. P.t. = 169—170°C. Rdt. = 90%.

Analiza pentru: $C_{15}H_{13}NO_2S$ (M = 271,34)
calculat 11,82
găsit 11,71

Sinteza 2-metil-3-acetilaminofenoxatiinei (IV)

Într-un balon prevăzut cu refrigerent ascendent, agitator mecanic, se introduc 25,5 g. oximă (III) și 400 ml. benzen anhidru. Apoi se adaugă în porțiuni (menținând temperatura la 30—40°C) în aproximativ 30 minute, 25,5 g pentaclorură de fosfor. Se încălzește la 45°C, apoi se mai agită la temperatura camerei încă o oră. După descompunere în apă și neutralizare cu carbonat de sodiu, urmată de antrenare cu vapori a benzenului, se obțin 24 g 2-metil-3-acetilaminofenoxatiină brută. După recristalizări repetate din alcool etilic, p.t. = 236—237°C.

Spectrul I.R. (KBr) (C = O) 1665 cm^{-1} (4H) 750 cm^{-1}

(NH) 3300 cm^{-1} (C—O—C) 1230 cm^{-1}

Sinteza 2-metil-3-aminofenoxatiinei (VI)

Se refluzează timp de 6 ore, 22 g. (IV) brut, cu 150 ml. HCl 1 : 1. Se filtrează fierbinte și la răcire depune clorhidratul aminei (V). Din reziduu prin două extracții cu apă la fierbere, se mai obține o mică cantitate de clorhidrat. Rdt. 12 g. După recristalizare din etanol, p. t. = 235—236°C (desc.).

Pentru obținerea bazei libere (VI), peste clorhidratul aminei se adaugă amoniac în exces, se încălzește câteva minute, iar la răcire precipită amina brută, care după două recristalizări din etanol 50%, se topește la 80°C.

Analita pentru: $C_{13}H_{11}NOS$ ($M = 229,30$)

S%

calculat13,96

găsit13,82

Sp%ctrul I. R. (KRr) : (C = C arom.) 1490, 1600 cm^{-1}

(NH) 3390—3460 cm^{-1}

(C—O—C) 1235 cm^{-1}

(4H) 760 cm^{-1}

Sinteza oximei 2-metil-3-acetilfenoxatiinil-10, 10-dioxidului (VIII)

Peste 14,6 g. 2-metil-3-acetilfenoxatiinil-10, 10-dioxid (4) se adaugă 12 g clorhidrat de hidroxilamină, 43 ml. etanol și 64 ml. piridină. Se refluzează patru ore, apoi se prelucrează ca în cazul oximei (III). Se obțin 14 g. oximă, care după două recristalizări din etanol, are p.t. = 214—215°C.

Analiza pentru $C_{15}H_{13}NO_4S$ ($M = 303,34$)

S%

calculat10,57

găsit10,30

Sinteza 2-metil-3-acetilaminofenoxatiinil-10, 10-dioxidului (IX)

Într-un balon prevăzut cu agitator mecanic și refrigerent ascendent, se introduc 10 g. oximă (VIII), 88 g. acid polifosforic apoi se agită puternic la 115—135°C, pe o baie de ulei, timp de 1,5 ore. Amestecul de reacție se toarnă în apă cu gheață. Precipitatul obținut se filtrează la trompă și se spală cu apă. Se obțin 9 g. produs brut. După 3 recristalizări din etanol, p.t. = 240°C. Pentru sinteza următoare se poate lucra pe produsul brut.

Sinteza 2-metil-3-aminofenoxatiinil-10, 10-dioxidului (XI)

Din 8,5 g. (IX), după o refluxare de 8 ore cu 75 ml. HCl, 1 : 1 și prelucrare obișnuită, se obțin 5,1 g. (X), care după recristalizare din etanol prezintă p.t. = 249°C (desc.).

Prin alcalinizare cu amoniac, clorhidratul trece în baza liberă (XI)
p.t. = 222—223°C (Etanol 50%).

Analita pentru $C_{13}H_{11}NO_3$ (M = 261,30)

	S %
calculat	12,27
găsit	12,20

Spctrul I.R. (KBr) : (SO₂) 1160 cm⁻¹, 1280 cm⁻¹

(C = C arom) 1500, 1600 cm⁻¹

(NH) 3390—3470 cm⁻¹

(C—O—C) 1235 cm⁻¹

(4H) 770 cm⁻¹

20—X—1969

Catedra de chimie organică

BIBLIOGRAFIE

1. T. Irie, J. Fac. Sci. Hokkaido Univ. IV, 70 (1951)
2. O. Maior, Teză de doctorat, Univ. Buc. (1965)
3. D. S. Breslow și H. Skolnik "Multi-sulfur and sulfur and oxygen Five and Six-Membered Heterocycles" vol. 21 (part two) John Wiley and Sons 1966 pag. 864.
4. O. Maior, N. Arsenescu, Revista de Chimie 19, 668 (1968).

PHENOXATHIIN CHEMIE

Synthese des 2-Methyl-3-amino phenoxathiins und des 2-Methyl-3-aminophenoxathiinyl-10,10-dioxyde

ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wird die Synthese des 2-Methyl-3-aminophenoxathiins VI und des 2-Methyl-3-aminophenoxathiinyl-10,10-dioxyds XI beschrieben.

Diese Amine werden durch Beckmannumlagerung der entsprechenden Oxyme III und VIII und anschliessende Hydrolyse der Umlagerungsprodukten erhalten.

OBSERVAȚII ASUPRA COEFICIENȚILOR DE ECRANARE SLATER

I. PETRE

Se știe că rezolvarea exactă a ecuației Schrödinger pentru atomii cu mai mulți electroni, deși este principial posibilă, totuși calculele sînt foarte complicate și greu de efectuat. De aceea importanță practică prezintă diferite metode empirice sau semiempirice de calcul.

Una dintre aceste metode este cea propusă de Slater (1), care consideră că funcția de undă ce descrie starea electronului în cîmpul nucleului (Z_e) și a celorlalți electroni, are forma funcției de undă hidrogenoide, în care Z este înlocuit cu un număr de ordine efectiv Z^* .

Diferența

$$Z - Z^* = S$$

se numește coeficient de ecranare. Aceasta arată gradul în care ceilalți electroni „ecranează” nucleul în raport cu electronul examinat.

Pentru determinarea coeficienților de ecranare, în cazul unui atom oarecare, Slater împarte electronii atomului respectiv în grupe (pături) $n(sp)$, $n(d)$, $n(f)$ și utilizînd formulele cunoscute (1) determină $S_{n(sp)}$, $S_{n(d)}$, $S_{n(f)}$.

În locul relațiilor introduse de Slater, care ni se par cam complicate și greu de reținut, propunem două formule echivalente și anume:

$$S_{n(sp)} = \sum_{i=1}^{n(sp)} q_i - \frac{7 + 3q_{n-1} + 13q_n}{20} \quad (1)$$

$$S_{n(d), n(f)} = \sum_{i=1}^{n(d), n(f)} q_i - \frac{7 + 13q_n}{20} \quad (2)$$

în care sumele reprezintă numărul sarcinilor pînă la grupele $n(sp)$, $n(d)$, $n(f)$ inclusiv ale acestora; q_{n-1} — numărul sarcinilor de pătura $n-1$; q_n — numărul sarcinilor pe stratul n .

Să exemplificăm modul cum se aplică aceste relații pe un caz concret și anume atomul de Fe ($Z = 26$), pentru care distribuția electronilor în pă-

turi este $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$. Aplicând (1) și (2) obținem:

$$S_{1s} = 2 - \frac{7 + 3 \cdot 0 + 12 \cdot 2}{20} = 0,35$$

$$S_{2(sp)} = 10 - \frac{7 + 3 \cdot 2 + 13 \cdot 28}{20} = 4,15$$

$$S_{3(sp)} = 18 - \frac{7 + 3 \cdot 8 + 13 \cdot 8}{20} = 11,25$$

$$S_{3(d)} = 24 - \frac{7 + 13 \cdot 6}{20} = 19,75$$

$$S_{4(s)} = 26 - \frac{7 + 3 \cdot 14 + 13 \cdot 2}{20} = 22,25$$

Cu aceste mărimi se determină $Z^* = Z - S$, iar după aceea, prin formulele obișnuite (Bohr) — energia.

Deosebirea între rezultatele obținute, mai sus, și cele date de Slater se referă numai la pătura $1s$, unde apare 0,35 în loc de 0,3 cît presupune Slater.

Considerăm că formulele pentru calculul coeficienților de ecranare, propuse de noi, sînt mai generale, din următoarele motive:

a) — calculele se fac mult mai rapid, evitîndu-se coeficienți fracționari,
b) — în cazul atomului cu un singur electron $1s$ (H) din (1) rezultă automat $S = 0$ și deci sarcina efectivă coincide cu cea reală. Așadar un caracter mai general.

c) — din formulele produse se poate observa direct că pentru atomii cu un singur electron d sau f coeficientul de ecranare al acestora este un număr întreg. Astfel, în cazul $Sc(Z = 21)$ cu distribuția $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$

$$S_{3(d)} = 19 - \frac{7 + 13}{20} = 18; Z_{3(d)}^* = 3.$$

Pentru cei doi electroni $4s^2$ se obține, de asemenea, un număr întreg

$$S_{4(s)} = 21 - \frac{7 + 3 \cdot 9 + 13 \cdot 2}{20} = 18; Z_{4(s)}^* = 3.$$

După cum se poate observa ultimii trei electroni pot fi considerați ca mișcîndu-se în câmpul coulombian al nucleului, ecranat cu un număr egal cu cel al electronilor din pădurile interioare. În plus, acest rezultat confirmă faptul că nivelele energetice ns și $(n-1)d$ sînt apropiate ca valoare.

Dorim să subliniem, în încheiere, că pentru a se obține rezultate foarte apropiate de cele experimentale, pentru nivelele energetice, începînd cu He numărul cuantic principal n trebuie înlocuit cu un număr cuantic efectiv n^* , conform relației

$$n^* = n \pm \Delta(n, z^*)$$

unde Δ - factor de ecranare. (După cum se știe Slater consideră că o asemenea corecție este esențială începînd cu $n = 4$).

BIBLIOGRAFIE

- 1) J. Slater, Phys. Rev. 36, 57 (1930).
- 2) O. K. Davtian, Kvantovaia himia, Moskva (1962).

ОТНОСИТЕЛЬНО КОЭФФИЦИЕНТОВ ЭКРАНИРОВАНИЯ СЛЕТЕРА

К Р А Т К О Е С О Д Е Р Ж А Н И Е

Известно, что Слетер предложил несколько эмпирических правил для вычисления эффективного порядкового номера (Z^*) через коэффициенты экранирования (S)

В этой статье эти правила даны в более простой и общей форме из которых непосредственно получается $S = 0$ для $Z = 1$.

SUR LES COEFFICIENTS DE L'ÉCRANATION SLATER

R É S U M É

On écrit les formules de Slater pour les coefficients de l'écranation en nombres entières. Ce ci a l'avantage d'être plus simple, plus claire et plus générale. Pour le hydrogène il en résulte évidemment, $S = 0$.

PRELUCRAREA STATISTICĂ A REZULTATELOR OBTINUTE LA DOZAREA COBALTULUI PRIN ZECE METODE CINETICE

D. COSTACHE

Se prelucrează statistic datele experimentale obținute la dozarea cobaltului prin 10 metode cinetice. Se dau parametrii principali, formulele de calcul, se discută variațiile dispersiilor de selecție.

Analiza chimică constituie un ansamblu al unui șir de operații chimice, pentru efectuarea cărora se folosește o aparatură specială și de aceea rezultatele analizei chimice pot și trebuie prelucrate după metodele statisticii matematice¹.

În analiza chimică, ca de altfel în oricare altă măsurătoare; pot interveni două tipuri de erori: sistematice și întâmplătoare.

Erorile sistematice se pot elimina sau se pot evalua. Erorile întâmplătoare se studiază în general de teoria probabilităților, de aceea concluziile sale nu sînt absolut sigure ci numai cele mai probabile.

Concluziile teoriei erorilor de măsurare se pot aplica numai dacă măsurătoarea se repetă de mai multe ori în condiții identice și independente una de alta.

Determinarea cobaltului prin metoda cinetică are la bază existența unei relații de proporționalitate între viteza de reacție a sistemului ce se studiază și concentrația cobaltului care influențează această viteză.

Datele experimentale prelucrate statistic în lucrarea de față au apărut în literatură, sau în curs de apariție, în lucrările 2—11. Determinările cobaltului au fost făcute prin „metoda tangentelor” și „metoda timpului fixat” de aceea valorile Y sînt exprimate fie prin $\operatorname{tg} \alpha$ fie prin $\ln \frac{D_0}{D}$.

Pentru valorificarea și interpretarea statistică a datelor experimentale au fost folosite următoarele formule din statistica matematică:

$$s^2 = \frac{\sum_1^n (\bar{X} - X_i)^2}{n - 1} \quad (1)$$

ce reprezintă dispersia de selecție pentru fiecare serie de măsurători pentru o anumită concentrație. Această dispersie a unui șir de determinări caracte-

zează precizia metodei de lucru și este în legătură cu împrăștierea determinărilor în jurul mediei aritmetice.

Pentru calcularea dispersiei de selecție a valorilor Y în jurul drepte de etalonare se folosește relația:

$$s^2 = \frac{\sum_1^n (Y_{\text{calc}} - Y_{\text{exp}})^2}{n - 2} \quad (2)$$

unde Y_{exp} reprezintă valoarea medie a $\lg \alpha$ sau a valorii $\ln \frac{D_0}{D}$ pentru o anumită concentrație de cobalt, iar Y_{calc} se află cu ajutorul relației

$$Y_{\text{calc}} = A_0 + A_1 x \quad (3)$$

unde x este concentrația cobaltului, iar coeficienții A_0 și A_1 sînt calculați prin metoda celor mai mici pătrate cu ajutorul următoarelor formule:

$$A_0 = \frac{\sum X^2 \sum Y - \sum X \sum XY}{n \sum X^2 - (\sum X)^2} \quad A_1 = \frac{n \sum XY - \sum X \sum Y}{n \sum X^2 - (\sum X)^2}$$

în care X reprezintă concentrația cobaltului iar Y reprezintă $\lg \alpha$ respectiv $\ln \frac{D_0}{D}$.

Lărgimea statistică a benzii de dispersie a punctelor în jurul drepte este de asemenea o caracteristică a metodelor. Se observă că valorile lui Y_{exp} se grupează în jurul lui Y_{calc} , de aceea se poate scrie

$$Y_{\text{exp}} = Y_{\text{calc}} \pm ts \quad (4)$$

Evident lărgimea benzii de dispersie va fi $2ts$.

Pentru $k = n - 2$ grade de libertate și $\alpha = 0,95$ valoarea tabelară a lui t este $4,30^{(12)}$, iar $s = \sqrt{s^2}$.

Prelucrînd statistic rezultatele experimentale obținute la dozarea cobaltului prin cele 10 metode citate în bibliografie la nimerile $(2-11)$ cu ajutorul formulelor expuse, rezultatele obținute sînt expuse în tabelele următoare.

Aplicînd criteriul F pentru compararea dispersiilor de selecție (pentru $\alpha = 0,95$ și $k_1 = k_2 = 19$, F are valoarea tabelară $2,17^{(13)}$, se constată că în general valoarea raporturilor lor sînt sub valoarea tabelară, deci ele nu se deosebesc semnificativ ci numai întîmplător, adică estimează aceeași dispersie generală s^2 pe tot intervalul de concentrație. Cu alte cuvinte metoda de lucru are aceeași precizie în întreg intervalul de concentrație studiat (interval de aplicabilitate a metodelor).

În această situație se găsesc metodele de determinare cinetică a cobaltului cu: metilfluoronă, violet de pirocatehină, quercetină, bordeaux s, magnezon, 1, la care raportul s_1^2/s_2^2 este întotdeauna mai mic decît valoarea tabelară $2,17$.

În cazurile: fenilfluoronă, brompirozolol, ponceau, tropeolină 0, se observă că dispersiile de selecție s^2 corespunzătoare concentrației limită a

TABELUL Nr. 1

Parametrii principali ai prelucrării statistice

Metil fluoronă

Conc. Co g/cm ³ · 10 ⁻¹¹	$\overline{tg\alpha}_{exp}$	$\overline{tg\alpha}_{calc}$	$s_{pct}^2 \cdot 10^{-4}$	A_0	A_1	$s_{dr}^2 \cdot 10^{-4}$	2ts
1	2	3	4	5	6	7	8
4,20	0,869	0,884	6,855				
7,00	0,991	0,987	7,575				
14,00	1,237	1,244	9,147				
21,00	1,514	1,502	7,886				
				0,729	0,0368	4,17	0,175

Fenil fluoronă

1	2	3	4	5	6	7	8
8,00	0,413	0,411	1,042				
16,00	0,463	0,463	1,520				
32,00	0,569	0,569	1,266				
64,00	0,760	0,777	3,694				
				0,359	0,0065	0,865	0,078

Hematoxilină

1	2	3	4	5	6	7	8
1,55	0,577	0,572	2,227				
3,10	0,674	0,667	4,135				
4,65	0,753	0,726	4,806				
6,20	0,840	0,857	7,146				
7,75	0,969	0,952	7,291				
				0,477	0,061	2,663	0,140

TABELUL 2 Nr.

Parametrii principali ai prelucrării statistice

Roșu de brom pirogalol

Conc. Co g/cm ³ · 10 ⁻¹⁰	$\overline{tg\alpha}_{exp}$	$\overline{tg\alpha}_{calc}$	$s_{pct}^2 \cdot 10^{-4}$	A_0	A_1	$s_{dr}^2 \cdot 10^{-4}$	2st
7,76	0,446	0,439	2,535				
15,52	0,552	0,540	3,286				
23,28	0,623	0,631	2,187				
31,04	0,727	0,722	4,031				
38,80	0,814	0,812	0,608				
				0,359	0,012	0,836	0,078

TABELUL Nr. 3

Parametrii principali ai prelucrării statistice.

Bordeaux

Conr. Co g/cm ³ · 10 ⁻⁹	$\overline{\text{tg}\alpha}_{\text{exp}}$	$\overline{\text{tg}\alpha}_{\text{calc}}$	$s_{\text{pct}}^2 \cdot 10^{-4}$	A ₀	A ₁	$s_{\text{dr}}^2 \cdot 10^{-4}$	2ts
1	2	3	4	5	6	7	8
3,10	1,014	1,019	8,252				
7,75	1,424	1,233	10,751				
12,40	1,453	1,446	13,520				
15,50	1,583	1,588	15 660				
				0,877	0,046	1,050	0,088

Ponceau rot

1	2	3	4	5	6	7	8
3,78	0,230	0,227	1,442				
9,45	0,419	0,410	2,133				
15,12	0,565	0,593	3,102				
18,90	0,733	0,715	2,903				
23,35	1,023	1,020	7,105				
				0,105	0,032	2,231	0,192

Tropeolină O

1	2	3	4	5	6	7	8
3,25	0,104	0,104	1,618				
8,12	0,193	0,184	1,770				
13,00	0,266	0,272	1,970				
16,24	0,325	0,330	2,840				
24,36	0,466	0,476	2,785				
32,50	0,634	0,623	15,440				
				0,038	0,018	0,807	0,077

Magnezon I

1	2	3	4	5	6	7	8
3,25	0,122	0,118	1,618				
6,50	0,195	0,159	1,336				
9,74	0,269	0,238	1,775				
12,99	0,350	0,356	0,869				
16,24	0,431	0,436	1,057				
24,36	0,614	0,635	1,456				
				0,039	0,024	10,897	0,283

TABELUL Nr. 4

Parametrii principali ai prelucrării statistice.

Violet de pirocatehină

Conc. Co g/cm ³ · 10 ⁻¹¹	$\ln \overline{D}_D^0$ exp.	$\ln \overline{D}_D^0$ calc.	$s_{\text{pct}}^2 \cdot 10^{-4}$	A_0	A_1	$s_{\text{dr}}^2 \cdot 10^{-4}$	2ts
1	2	3	4	5	6	7	8
1,55	0,367	0,374	2,586				
3,10	0,475	0,476	2,930				
4,65	0,586	0,577	2,430				
6,20	0,678	0,678	3,252				
7,75	0,776	0,780	5,030	0,273	0,0654	0,490	0,060

Quercetină

1	2	3	4	5	6	7	8
3,88	0,463	0,466	1,602				
7,76	0,513	0,507	3,164				
11,64	0,543	0,548	2,966				
15,52	0,660	0,589	2,256				
19,40	0,620	0,629	2,386	0,426	0,0105	1,460	0,104

domeniului de aplicabilitate au o asemenea valoare încît raportate la alte dispersii din acelaşi domeniu de concentraţie duc la valori ce întrec valoarea tabelară 2,17.

În aceste cazuri metodele nu mai estimează aceeaşi dispersie (întrucît dispersia este mai mare împrăştierea creşte, deci precizia metodei scade, lucru ce pare firesc dacă ţinem seama de faptul că ne aflăm la limita domeniului de aplicabilitate). Referitor la aceste cazuri limită putem spune doar că avem o altă precizie.

Calculul statistic permite deci scoaterea în evidenţă a deosebirilor existente între metodele studiate.

Catedra de chimie analitică
Facultatea de chimie — Universitatea Bucureşti.

BIBLIOGRAFIE

1. — V. V. Nalimov: The application of Mathematical Statistics of Chemical Analysis London (1964).
2. — Gr. Popa și D. Costache: Analele Universității București XVI, (1) 107, (1967).
3. — Gr. Popa și D. Costache: Rev. Roumaine Chim. 12, (8) 963, (1967).
4. — Gr. Popa și D. Costache: Analele Universității București XVII, (1) 21, (1968).
5. — D. Costache și Gr. Popa: Analele Universității București XVII, (2) 55, (1968).
6. — Gr. Popa și D. Costache: Rev. Roumaine Chim. 13, (5), 573, (1968).
7. — D. Costache: Rev. Roumaine Chim. 15 (9), 1349, (1970)
8. — Gr. Popa și D. Costache: Revue Roumaine Chim. 15, (5) 761 (1970)
9. — D. Costache și P. Junie: Rev. Roumaine Chim. 15(4), 597 (1970)
10. — D. Costache: Rev. Roumaine Chim. 15(6), 945, (1970)
11. — D. Costache: Rev. Roumaine Chim. 15(8), 1181 (1970)
12. — C. Literanu: Chimie Analitică Cantitativă — Volumetrie Ed. Did. și Ped. Ed. IV București (1964) p. 19.
13. — N. Rancu, L. Tovissi: „Statistica matematică cu aplicații în producție” Ed. Acad. R.S.R. București p. 839. (1964)

РАЗРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ СТАТИСТИКИ

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Для изучения десяти кинетических методов анализа кобальта были употреблены известные формулы из статистики математики, например: селекция рассеивание, для каждой серии измерения при разных концентрациях, селекция рассеивания величиной приблизительно прямой эталона.

Употребляя критерии фишер для представления селекции рассеивания всех десяти методов, замечено, что рассеивания схожи между собой на всю область концентрации кобальта.

ESTIMATION STATISTIQUE DES RESULTATS OBTENUS A LA DÉTERMINATION DU COBALT PAR DIX MÉTHODES CINÉTIQUES

RÉSUMÉ

Pour apprecier les dix méthodes cinétiques utilisées à la détermination du cobalt, on a employé quelques formules connues dans la statistiques, par exemple: la dispersion de selection pour chaque serie de mesure pour certaine concentration, la dispersion de selection pour les valeurs du Y autor de la droite de étalonnage, l'élargissement et statistique de la bande de dispersion des points autour de la droite.

En appliquant le critère du Fischer pour comparer les dispersions de sélection des dix méthodes etudies on a observe que elles ont la même dispersion generale sur toute l'intervalle de concentration étudié.

Redactor: ȘTEFANIA BARBU
Tehnoredactor: GH. TIȚĂ

ANALELE UNIVERSITĂȚII BUCUREȘTI
CHIMIE
Anul XIX — Nr. 1 — 1970

ANALELE UNIVERSITĂȚII BUCUREȘTI

CHIMIE

ANUL XIX — Nr. 2 — 1970

CHIMIE

COMITETUL DE REDACȚIE

Redactor responsabil: Prof. dr. docent *Petru Spacu*, membru corespondent al Academiei R.S. România

Membri: Acad. prof. *Ilie C. Murgulescu*; prof. dr. *Alexe Popescu*; prof. dr. docent *Grigore Popa*; prof. dr. docent *Ion V. Nicolescu*; prof. dr. docent *N. Bărbulescu*

Secretar: Prof. dr. docent *Constanța Gheorghiu*.

REDACȚIA
ANALELE UNIVERSITĂȚII BUCUREȘTI
B-dul Gh. Gheorghiu-Dej nr. 64.
Telefon 160187/5

S U M A R

	Pag.
GRIGORE POPA, RUDOLF LERCH, și ILEANA CONSTANȚA CAZACU: Determinarea polarografică a Nb(V) în prezența complexonului IV (CyDTA). 	9
PETRU SPACU și HORIA DUMITRESCU: Determinarea potențiometrică directă a metioninei.	17
S. ȚILENSCHI și I. MÂNDRU: Cercetări în chimia coloidală a acidului silicic. V. Studiul policondensării acidului silicic prin modificarea modului de elasticitate a gelurilor formate.	23
D. A. ISĂCESCU și INGRID IONESCU-BUJOR: Studiu în domeniul furfu- rolului LII. Studiul cinetic al reacției de formare a monomerului difurfurilidenacetonă.	35
D. NEGOIU și V. ȘERBAN: Combinații complexe ale metalelor tranziționale cu arsine terțiare. III. Combinații complexe ale platinei (II) și paladiului (II) cu trinaftilarsina.	45
MARTA STAN și FLORICA ZĂLARU: Contribuții la chimia sărurilor de amoniu cuaternar. VI. Halogenomercurati (II) micști cu cifra de coordonare trei.	55
GRIGORE POPA, MARIA PLENICEANU și VASILICA CROITORU: Studiul spectrofotometric al sistemului binar Al (III) — solochrom violet RS. Determinarea spectrofotometrică a aluminiului	67
A. STRĂTULĂ-CIOBANU și ELIESCU RUXANDRA: Combinații molecu- lare: Amine aromatice — acizi aliafatici.	75
FRANCISC M. ALBERT, AURELIA MEGHEA și CLAUDIA PANAIT: Studiul oxidării anilinei cu clorit de sodiu.....	87
MARIA NEGOIU și P. SPACU: Compuși de adiție ai sulfurii de trilolilfosfină cu halogenuri de mercur (II) și cupru(I)	93
M. IOVU, ECATERINA VOINEA și N. MICLOVICI: Esteri ai acizilor fos- foros și fosforic. I. Sinteza tris-(p-ciclohexilfenil)-fosfitului și pro- prietățile lui chimice.	101

GH. BAIULESCU, A. DĂNEȚ și M. PAPAGHEORGHE: Studiul spectrofotometric al reacției Pd(II) cu roșu de Congo și benzopurpurină 4B.	107
D. NEGOIU și ANGELA KRIZA: Compuși ai tetraclorurii de titan cu baze Schiff alifatică	113
D. FĂTU și E. SEGAL: Studiul cinetic al descompunerii hidrazinei pe filament de nichel	121
CRISTINA MANDRAVEL și MELANIA GUȚUL: Dependența de temperatură a tensiunii superficiale a soluțiilor de acid selenic.....	127
GR. POPA, V. DUMITRESCU, N. DUMITRESCU și C. GREFF: Studiul spectrofotometric al reacției Mo(VI) cu un derivat azopirazonic	133
I. BACIU, D. MARIN și E. POPESCU: Sinteze în clasa dibenz-p-dioxinului. Sinteza unor amine în clasa dibenz-p-dioxinului.....	137
ILIE MÂNDRU: Substanțe tensio-active cationice de tipul halogenurilor de alchil-eter-trimetilamoniu și alchil-eter-piridiniu. IV. Sinteza și proprietățile fizice ale clorurilor de n-octil, n-decil și n-hexadecil-trimetilamoniu și piridiniu	143
GR. POPA și D. COSTACHE: Determinarea cinetică a vanadiului cu acid antranilic	149

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
ГР. ПОПА, РУДОЛФ ЛЕРЧ и ИЛЕАНА КОНСТАНЦА КАЗАКУ: Поляро- графическое определение Nb (V) в присутствии комплексона IV (CuDTA)	9
П. СПАКУ и Х. ДУМИТРЕСКУ: Прямо потенциометрические определение метионина	17
С. ЦИЛЕНЬСКИ и И. МЫНДРУ: Исследования в области коллоидной химии кремневой кислоты V. Изучение поликонденсации кремневой кислоты методом изменения модуля образовавшихся гелей	33
Д. А. ИСЭЧЕСКУ и ИНГРИД ИОНЕСКУ-БУЖОР: Кинетическое иссле- дование образования мономера дифурфурилиденацетона	44
Д. НЕГОЮ и В. ШЕРБАН: Комплексные соединения переходного металла с]терциарами арсинами. III. Комплексные соединения двухвалентные платины и палладий с тринафтиларсину	54
М. СТАН и Р. ЗЭЛАРУ: Вклад по химии солей куатернарного амониака VI. Сметанные галлоидмеркурированные (II) комплексы с координацион- ными числом три	55
ГР. ПОПА, М. ПЛЕНИЧАНУ и В. КРОЙТОРУ: Спектрофотометрическое изучения системы Al (III) солюхром фиолетом Р. С. Определение аллюминия	73
А. СТРАТУЛЭ ЧОБАНУ и Р. ЕЛИЕСКУ: Молекулярные соединения: аро- матические амины — алифатические кислоты	75
Ф. М. АЛБЕРТ, А. МЕГЕА и К. ПАНАЙТ: Изучение окислении анилина хлоритом натрией	87
МАРИЯ НЕГОЮ и П. СПАКУ: Адидионные соединения сульфиды трито- лилфосфины с галогенами Hg (II) и Si (I)	93
М. ИОВУ, Е. ВОЙНЯ и Н. МИКЛОВИЧ: эфиры фосфористых и фосфор- ных кислот. I. Синтезы три (п — циклогексилфенил) фосфита и их свойства	106
Г. БАЮЛЕСКУ, Ф. ДЕНЕЦ и М. ПАПАГЕОРГЕ: Спектрофотометрические изучения реакции Pd (II) с конгом красным и бензопурпурином 4Б	111
Д. НЕГОЮ и А. КРИЗА: Соединения тетрагидрид титана] с алкилами со- лицилового альдегида	119

Д. РЭТУ и Ф. СЕГАЛ: Кинетическое изучение разложения гидразина на никелевых нитях	121
К. МАНДРАВЕЛ и М. ГУЦУЛ: Температурная зависимость поверхностного натяжения растворов селеновой кислоты	131
Гр. ПОПА, В. ДУМИТРЕСКУ, Н. ДУМИТРЕСКУ и К. ГРЕФФ: Спектрофотометрическое исследование реакций Mo (VI) с одним из видов азопиразолона	136
И. БАЧУ, Д. МАРИН и Е. ПОПЕСКУ: Синтезы новых амин в классе дибенз — р — диоксина	141
И. МЫНДРУ: Катионповерхностно — активные вещества типа гологенидов алкилэфир — триметиламмония и алкилэфир — пиридина. IV. Синтез и физические свойства хлоридов n — октил, n — децил, и n — гексадецилтриметиламмония и пиридина	147
ГР. ПОПА и Д. КОСТАКЕ: Кинетическое определение ванадия с антрахиновой кислотой	156

S U M M A R Y

	<u>Pag.</u>
GRIGORE POPA, RUDOLF LERCH and ILEANA CONSTANȚA CAZACU: Polarographic Determination of Nb(V) in the Presence of Complexo- ne IV (CyDTA).....	9
PETRU SPACU and H. DUMITRESCU: Direct Potentiometric Determination of the Methionine.....	17
S. ȚILENSCHI and I. MÂNDRU: Research in the Chemistry of Silicic Acid V. Studies of Silicic Acid Policondensation by Change of Rigidity Modulus	33
D. A. ISĂCESCU and INGRID IONESCU-BUJOR: Kinetic Study of the For- ming Reaction of Dyfurfurilidenacetone	44
D. NEGOIU and V. ȘERBAN: Complexes of Transitional Metals with Tertiary Arsines. 111. — Complexes of Platinum (II) and Palladium (II) with Tertiary Arsines	54
M. STAN und F. ZĂLARU: Beiträge zur Chemie der quaternären Ammoniums- salze. VI. Gemischte halogenomercurate (II) mit der Koordination- szahl drei	55
GRIGORE POPA, MARIA PLENICEANU et VASILICA CROITORU: L'étude spectrophotométrique sur le système Al (III)-Solochrome Violet RS. La détermination d'aluminium	73
A. STRATULĂ-CIOBANU and RUXANDRA ELIESCU: Molecular Combination Aromatic Amines — Aliphatic Acids	75
FRANCISC M. ALBERT, AURELIA MEGHEA and CLAUDIA PANAIT: Study on the Oxidation of Aniline with Sodium Chlorite	87
MARIA NEGOIU and PETRU SPACU: Addition Compounds of the Tritolyl- phosphine sulphide with Mercury (II) and Copper (I) Halogenides	93
M. IOVU, ECATERINA VOINEA and N. MICLOVICI: Esters of Phosphorous and Phosphoric Acids 1. Synthesis of tris- (p-cyclohexylphenyl)- phosphite and its Chemical Propeties	106

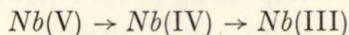
GH. BAIULESCU, F. DĂNEȚ and M. PAPAGHEORGHE: Spectrophotometric Study of the Reaction between Pd (II) and Congo Red and Benzopurpurine 4B	111
D. NEGOIU and ANGELA KRIZA: Compounds of Titanium Tetrachloride and Schiff's Bases.....	119
D. FĂTU et F. SEGAL: Étude cinétique de la décomposition de l'hydrazine sur des filaments de nickel	121
CRISTINA MANDRAVEL et MELANIA GUȚUL: La dépendence de temperature de la tension superficielle aux solutions d'acide sélénique	131
GR. POPA, V. DUMITRESCU, N. DUMITRESCU and C. GREFF: The Spectrophotometric Study of the Mo(VI) with a New Azopyrazolone Derivative	136
I. BACIU, D. MARIN und E. POPESCU: Herstellung von Aminen der Dibenzo-p-dioxin Classe	142
ILIE MÂNDRU: Surface Active Cationic Substances of the Type Alkyl-ether-trimethylammonium and Alkyl-ether-pyridinium Halides. IV. Synthesis and physical properties of n-octyl, n-decyl and n-hexadecyl-polyoxyethylene-trimethylammonium and pyridinium chlorides....	148
GR. POPA et D. COSTACHE: Détermination cinétique du vanadium.....	157

POLAROGRAPHIC DETERMINATION OF Nb (V) IN THE PRESENCE OF COMPLEXONE IV (CyDTA)

GRIGORE POPA, RUDOLF LERCH and ILEANA CONSTANȚA CAZACU

In the present work, the polarographic behaviour of a solution of potassium niobate in the presence of Complexone IV (CyDTA) was investigated. The effect of pH, buffer, concentration of CyDTA and concentration of niobium on the equilibrium of the process of polarographic reduction, was examined. The instability constant of the complex formed was also evaluated.

In various papers (1—4) the authors studied the polarographic behaviour of niobium solutions, using EDTA as complexing agent. They reported that, in this case niobium is reduced in two steps, corresponding to the gradual passage:



As a result of the shift towards more negative values of the half-wave potentials, it seemed probable to obtain better outlined polarographic waves, avoiding the principal inconvenient of the determinations performed in the presence of EDTA (the overlapping of the hydrogen wave over one of the niobium reduction waves).

In the present work we have examined the polarographic behaviour of niobium solutions in the presence of CyDTA (with superior complexing capacity to EDTA) to find the optima conditions for the development of the reduction process. The effect of pH, buffer, niobium and CyDTA concentrations upon the reduction polarographic waves of niobium in solution were also investigated in the purpose to use this reaction for the determination of niobium.

1. EXPERIMENTAL

a. Apparatus. The polarograms were obtained by means of a polarograph Heyrovsky type LP-60. The cell used for the measurements thermostated at $25 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$, was provided with a calomel electrode (reference electrode) and a dropping-mercury electrode (indicator electrode).

When not fixed with buffer solutions, the pH was determined with a Clamann-Grahnert MV 11-S pH-meter.

b. Reagents. The stock niobium solution was prepared by igniting niobium powder (spectral purity) to Nb_2O_5 in a platinum crucible. Nb_2O_5 was desintegrated with KOH in a nickel crucible. The potassium niobate, by means of an alkaline solution was introduced quantitatively in a volumetric flask. The solution obtained contained 1 mg Nb(V) per ml.

The dissodium salt of the 1,2-diamino-ciclohexan N, N, N', N' - tetraacetic (CyDTA) acid (Lachema reagent grade) was used as complexing agent.

c. Procedure. The samples of niobium standard solution were treated with corresponding quantities of the complexing agent and heated on a water-bath for 1 min. in the purpose to pass niobium quantitatively into the Nb-CyDTA complex. The solution is maintained at the room temperature, the excess of KOH neutralized by adding an equivalent amount of 1 M sulphuric acid and the pH fixed at the desired value.

The polarograms were obtained after previously bubbling 15 minutes a current of purged nitrogen into the solutions.

2. RESULTS AND DISCUSSIONS

The examination of the polarographic curves leads to the conclusion that the reduction of the niobium complex on the dropping-mercury electrode is developing in two steps corresponding to the following processes:



The first step, has developed, corresponds to an irreversible process with a half-wave potential $E_{1/2}$ aproximately $-0,02 V$ (relative to the saturated calomel electrode). The second step, well developped corresponding to the process (II), represents an irreversible reduction (confirmed in the analysis of the dependence $E \leftrightarrow \lg i/i_d - i$, fig. 1).

This reduction-in the pH range studied-corresponds to a monoelectronic process developping at a half-wave potential of about $-0,65 V$ (relative to the saturated calomel electrode).

a. Effect of pH and buffer.

In order to determine the best values of pH at which the reduction of the niobium solution in the presence of CyDTA is carryingout, the behaviour of this system in a large pH range was investigated. The polarograms were drawn and analysed in the presence of;

- $HCH_3COO-NaCH_3COO$ buffer solutions in the pH range = 5,6 — 3,6 ;
- glyocol-HCl buffer solutions in the pH range = 3,5 — 3,2 ;
- sulphuric solutions with pH-es under 3,2.

The measurements were performed on samples of $1,8823 \cdot 10^{-5} g Nb(V)/ml$ concentration. The dependence of the half-wave potential on the pH is represented in the fig. 2.

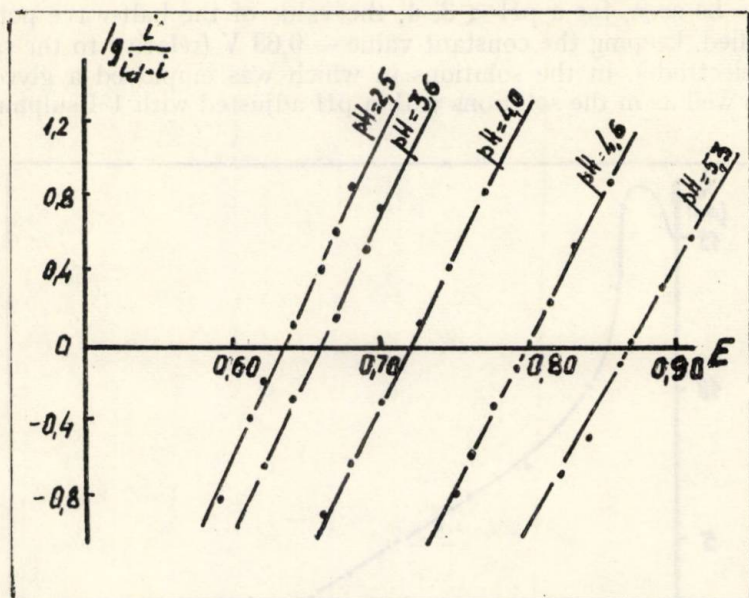


Fig. 1. The dependence $E \leftrightarrow \lg i/i_d - i$ for the polarograms in the pH range studied

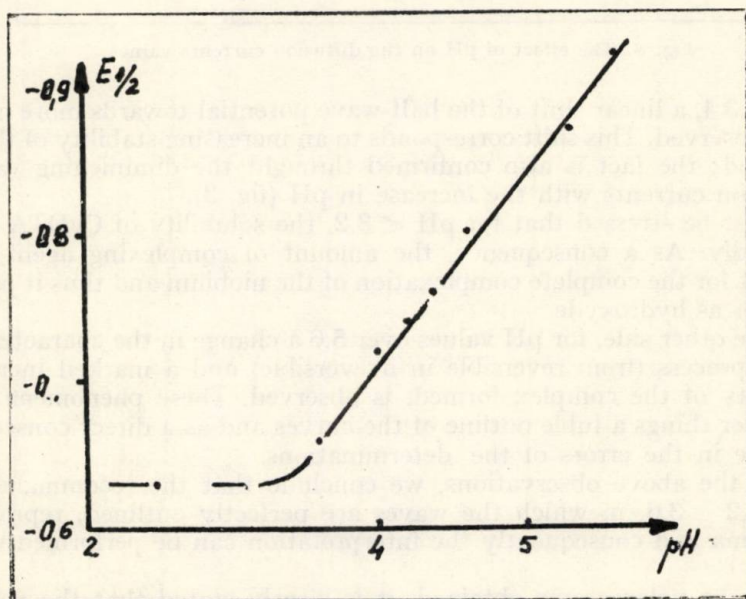


Fig. 2. The effect of pH on the half-wave potentials

As to be seen, for a $\text{pH} < 3, 4$, the value of the half-wave potential is not modified, keeping the constant value $-0,63 \text{ V}$ (relative to the saturated calomel electrode), in the solutions in which was employed a glycol-HCl buffer, as well as in the solutions with a pH adjusted with 1M sulphuric acid.

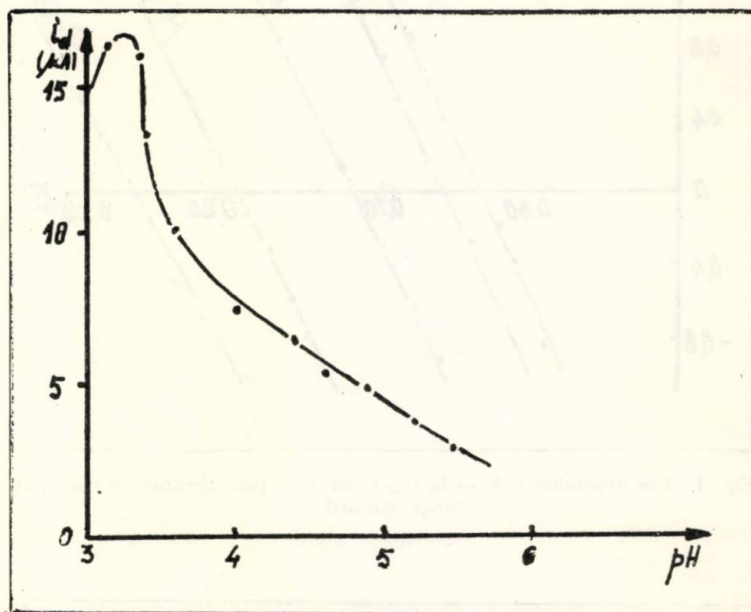


Fig. 3. The effect of pH on the diffusion currents values

For $\text{pH} > 3,4$, a linear shift of the half-wave potential towards more negative values is observed. This shift corresponds to an increasing stability of the complex formed; the fact is also confirmed through the diminishing values of the diffusion currents with the increase in pH (fig. 3).

It must be stressed that for $\text{pH} < 3,2$, the solubility of CyDTA decreases markedly. As a consequence, the amount of complexing agent grows insufficient for the complete complexation of the niobium and thus it partially precipitates as hydroxyde.

On the other side, for pH values over $5,6$ a change in the character of the reduction process (from reversible in irreversible) and a marked increase in the stability of the complex formed, is observed. These phenomena induce among other things a fuble outline of the curves and as a direct consequence, an increase in the errors of the determinations.

From the above observations, we conclude that the recommended pH range is $3,2 - 3,6$, in which the waves are perfectly outlined, reproducible with maxima and consequently the interpretation can be performed without difficulty.

From the polarograms obtained, it is clearly stated that the nature of the buffer practically does not modify neither the aspect nor the size of the

waves and hence does not at all influence the formation and the reduction of the Nb(V) — CyDTA complex.

b. The effect of the CyDTA concentration.

Varied quantities (0,02 — 0,0002g) of CyDTA/ml were added in the niobium solutions of $1,8823 \cdot 10^{-3}$ g Nb(V)/ml. The polarograms were drawn at the pH 3,2 and 3,6.

In these conditions the magnitude of the diffusion current remains practically constant unaffected by the nature of the buffer employed. For an increase of the CyDTA concentration above 0,2g CyDTA per ml, the height of the waves diminishes, owing to the reduction of the diffusion current and as a consequence of some adsorption phenomena of the surface of the electrode. These observation are illustrated by the data of table 1.

TABLE 1

CyDTA (g/ml)	pH = 3,6		pH = 3,2	
	$E_{1/2}$, V(ESC)	h , cm	$E_{1/2}$, V(ESC)	h , cm
0,024	−0,685	13,50	−0,680	14,20
0,020	−0,660	15,50	−0,680	15,15
0,016	−0,660	15,45	−0,670	15,50
0,008	−0,660	15,60	−0,670	15,70
0,0004	−0,660	12,70	−0,670	11,50

If the CyDTA concentration lowers under 0,0006 g CyDTA/ml, the amount becomes insufficient and a new lowering in the value of the diffusion-current is observed, as a consequence of an incomplete complexation of niobium existing in solution.

Based on these observation, we can conclude that the optimum CyDTA concentration must exceed 100—1000 fold the niobium concentration taken in the sample.

c. The effect of niobium concentration.

From the study of the variation of the height of the step with the niobium concentration taken in the sample, at two different values of the pH, a conformation to the Ilkovic law, respectively a linear variation for amounts between $1 \cdot 10^{-5}$ and $5 \cdot 10^{-7}$ g Nb(v)/ml (fig.4), is observed.

d. The determination of the stability constant of the complex formed.

For the estimation of the stability constant of the complex obtained in solution, it is necessary to know the reduction potential of the niobium, when the complexing agent is absent. Because in this situation, the niobium solutions are instable, this value was obtained on extrapolation for ligand concentrations diminishing towards the value zero the function $E_{1/2}$ — ligand concentration. This dependence is represented in fig. 5.

The $E_{1/2}$ value obtained in this way is −0,475 V (relative to the saturated calomel electrode). The determinations were performed in this case in solutions in which the ionic strenght was maintained constant, ($\mu = 2$). The estimation

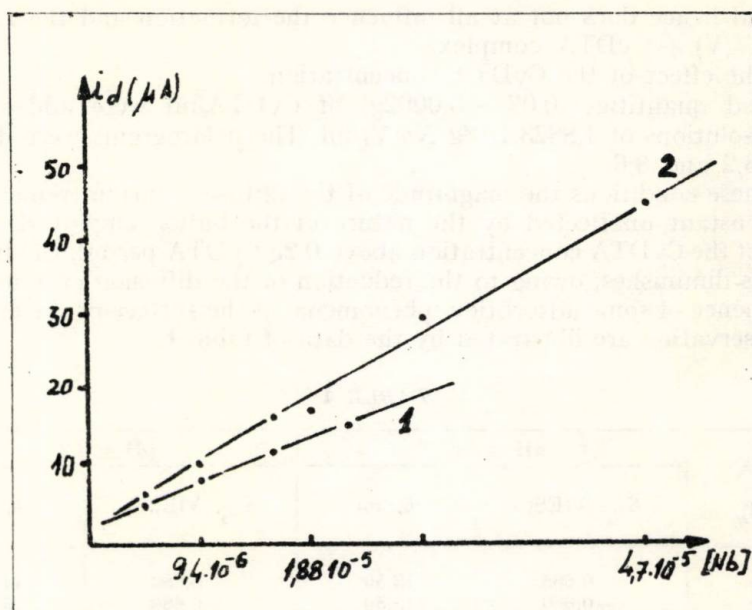


Fig. 4. The effect of niobium concentration on the height of the step of cathodic reduction of the complex Nb(V)-CyDTA

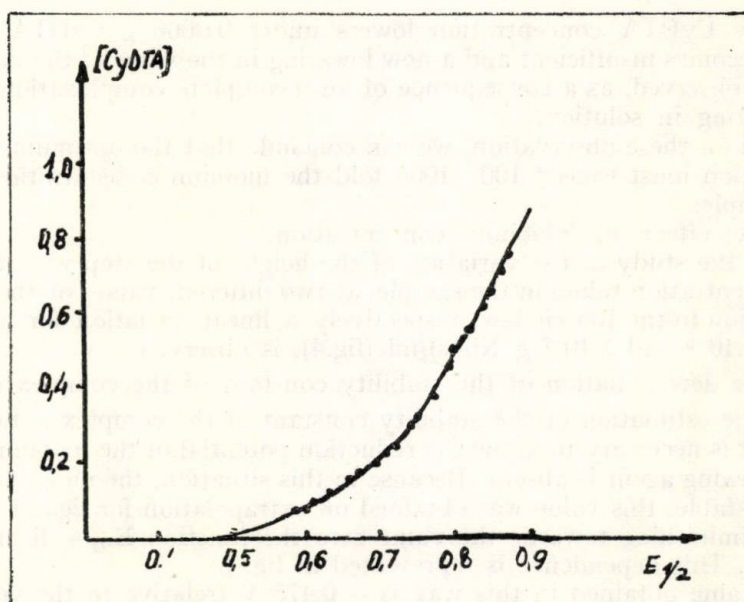


Fig. 5. The extrapolation of the function $E_{1/2} \leftrightarrow$ ligand concentration

of the instability constant of the complex forming at pH = 5, was performed by means of the „slope method“ using the relation:

$$E_{1/2} = \frac{RT}{nF} \log K - p \frac{RT}{nF} \lg [\text{CyDTA}]$$

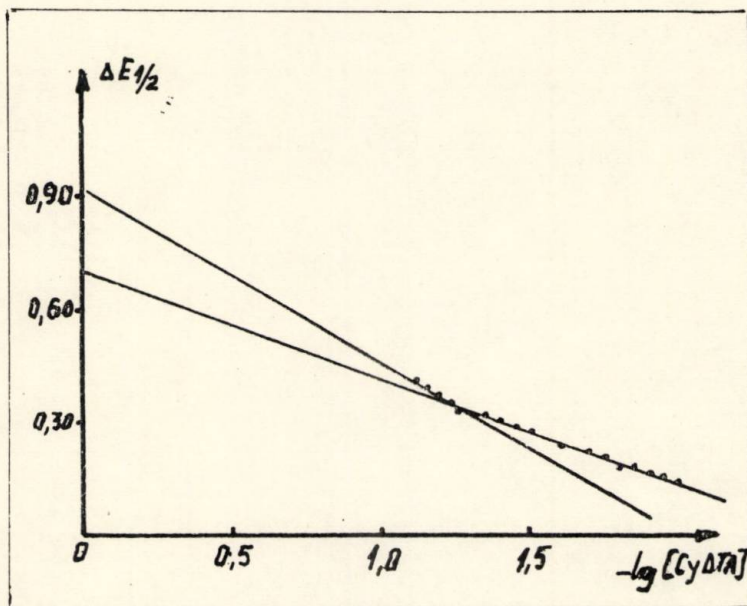


Fig. 6. The dependence of $\Delta E_{1/2}$ as a function of $-\lg[\text{CyDTA}]$

The value obtained in this way is: $K_{\text{inst}} = 2,5 \cdot 10^{-16}$.

The De Ford-Hume method could not be employed, owing to the great number of complexes coexisting in solution, fact which causes an uncertain evaluation of the step formation constants.

University of Bucharest
Faculty of Chemistry
Analytical Chair

10 - I - 1970

BIBLIOGRAPHY

- J. I. Ferrett, G. W. Milner J. Chem. Soc. 1186 (1956)
J. H. Kennedy Anal. Chem. 33, 943 (1961)
R. Kirby, H. Freiser Anal. Chem. 35 122 (1963)
G. Volkova, V. Socievanov Jur. Neorg. Kim. 12, 433 (1967)

DIRECT POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF THE METHIONINE

P. SPACU and H. DUMITRESCU

Sodium chlorit is used for direct potentiometric determination in HCl medium of methionine. The thioaminoacid is oxidized to correspondently sulphone. The influence of the acid nature and concentration of the catalysers or preoxidants are also examined. The method is very quickly and reproducible.

The utilization of HClO_2 for direct determination of some organic substances was the purpose of our previous researchs (1,2,3,4).

Despite of his strongly oxidant character, the interactions with many organic substances is too lent, for its convenient use in direct determinations. In our precedents works we have tried to avoid this difficulty, by the the utilization of a high acid concentration in the presence of the chlor ions and by interaction of some catalysers or preoxidants, with best results (2,3).

Starting from these results, we have tried to extent the use of these improved manner (direct titration) to other thiocompounds as than thiol-compounds.

In these work we tried to verify the possibilities of direct determination of the methionine as an interesant organic compound with thioether functionnal group.

MATERIAL AND METHOD

We used for our assay Merck A.G. Darmstadt methionine p.a. with a m.p. 270, 5°C (Boetius bank). The methionine content of this drug was 99,83%. (5).

The stock solution was made in doubly distilled water with a concentration of 5 mg/ml. It is relatively stable if kept in the dark and refrigerator.

The sodium chlorit 0,1N solution was prepared from a purified product (4), and made just alkaline with sodium hidroxide. The solution was standardized by Bray modified method (4,6).

For the potentiometric determinations are used a M.V.11 pH-meter, with calomel and platin electrodes.



In most of our determinations the potentials were continuously recorded, working with indicator instrument, permanently coupled by the amplifier. In this way we can continuously estimate the potential variations and this facilitates our observations about reaction rate and an eventual catalytic action of the metallic ions.

We have studied the following most important parameters:

- The nature and the concentration of the utilised acid.
- The influence of the metallic catalysts.
- The concentration interval for optimal determinations.

The preliminary assay for direct titration of methionine in organic or inorganic acid medium as perchloric, sulphuric, trichloroacetic, acetic, formic etc. were unsuccessful. The curves of potential variations are rising as in the fig. 1 and do not present a potential jump.

A lent titration (one drop/sec.) did not modify their aspects. A similar result was obtained also at high variations of the acid concentration (≥ 5 M). The addition of the metallic ions as Cu^{2+} , Co^{3+} , Pb^{2+} , Mo^{6+} , or preoxidants did not influence the reactions.

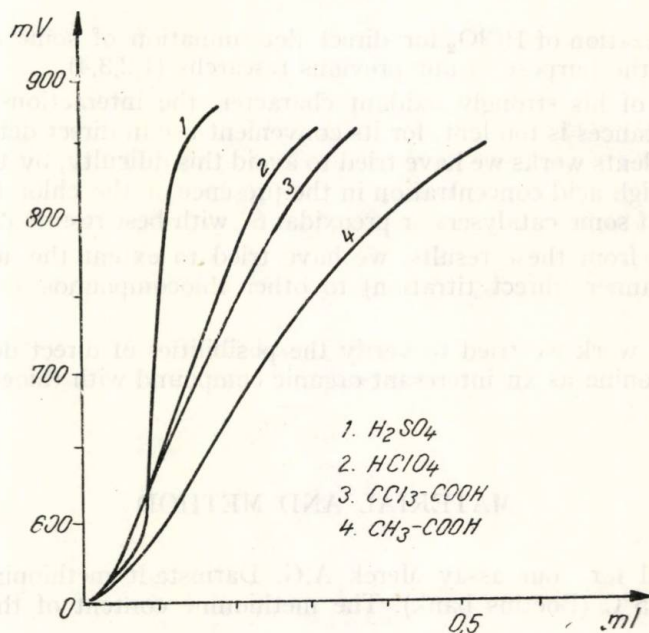


Figure 1

The chlor ions (added as a KCl or NaCl solution, at 3 M concentration) considerably influenced the rate of the reaction, which are dependent of the acid and chlor ions concentrations.

In the 2-4N H_2SO_4 and 3-5M KCl, the potential jump is appreciably high (Fig. 2.).

The above results and our previously data have permitted us to use HCl medium, without preoxidants. The chlor ions concentration is a very important factor for the reproducibility of the method. The determinations was possible only at higher HCl concentration as 4N. Contrary the potential

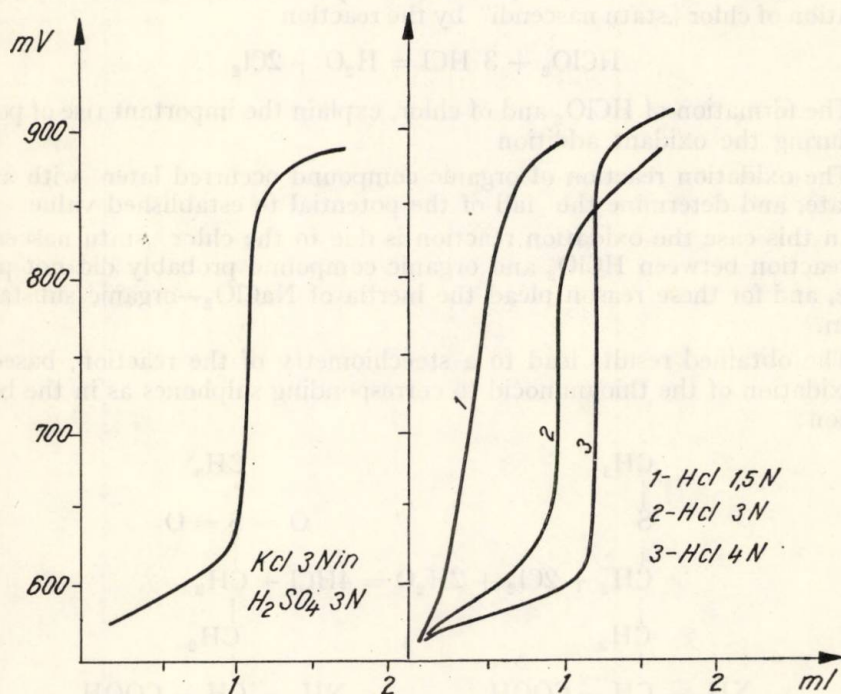


Figure 2.

rise continuously, as in the others minerals and organic acid medium and the potential jump can not be distinguished. (Fig. 2.). For these reason the titration must be slow, especially next the equivalence, when the stabilization interval is higher.

For avoid this inconvenient we try to catalyze this reaction with metallic ions in the some manner as in the previous work (3,4). But in this case the phenomenon are not so, evident. Catalytic effects was maxim for Cu^{2+} too.

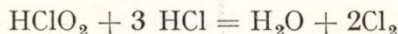
The small catalytic effect disappeared in the case of organic tio-compounds with thioether functional group and without an alpha amino group.

The methionine can be determined in great variety of concentrations, but a limiting factor, is the eventual dilution of the sample with the standardized solution of oxidant below the limits of admitted HCl concentration (4N).

RESULTS AND DISCUSSIONS

We believe that in our working conditions (acid medium and high chlor ions concentration) the oxidation of organic compound is indirect.

The first reaction is most probably a rapid oxidation of chlor ions with formation of chlor „statu nascendi“ by the reaction

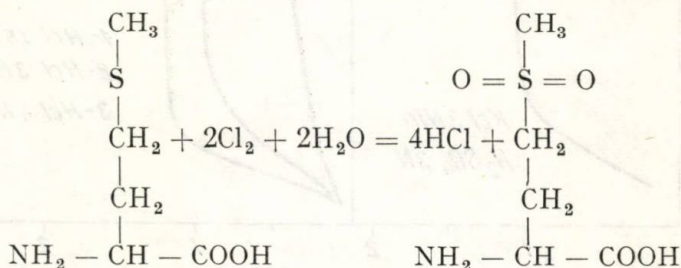


The formation of HClO_2 and of chlor, explain the important rise of potential during the oxidant addition

The oxidation reaction of organic compound occurred later with a slower rate, and determine the fall of the potential to established value.

In this case the oxidation reaction is due to the chlor „statu nascendi“. The reaction between HClO_2 and organic compound probably did not participate, and for these reason plead the inertia of NaClO_2 —organic substances system.

The obtained results lead to a stoichiometry of the reaction, based on the oxidation of the thioaminocid to corresponding sulphones as in the below reaction:



Some of this results obtained at direct determination are shown in the table I.

TABLE 1

Nr. crt.	Methionine taken g.	Methionine found g.	%	E%
1	0,0050	0,0049 ⁶	99,20	-0,80
2	0,0100	0,0100 ³	100,30	+0,30
3	0,0150	0,0149 ⁵	99,65	-0,35
4	0,0200	0,0200 ¹	100,05	+0,05
5	0,0250	0,0249 ¹	99,64	-0,36
6	0,0400	0,0399 ¹	99,77	-0,23
7	0,0500	0,0497	99,40	-0,60
8	0,0600	0,0600 ⁹	100,15	+0,15
9	0,0750	0,0749 ⁹	99,84	-0,16
10	0,1000	0,9947	99,47	-0,53

The method is very simple, rapidly and reproducible. It can be used for the control of the pharmaceuticals or industrial drugs.

REFERENCES

1. Spacu P., Dumitrescu H., — Anal. Univ. Parh. Seria St. Nat. 26, 79, (1960)
2. Spacu P., Dumitrescu H., — Anal. Univ. Buc. 27, 117, (1968).
3. Spacu P., Dumitrescu H., — sub tipar.
4. Dumitrescu H., Teză de doctorat. Univ. București (1969).
5. Farmacopea Română., București p. 434, (1965).
6. Bray W., Z. Physik. Chem., 54, 576, (1905).

Departament of Inorganic Chemistry
University of Bucharest

CERCETĂRI ÎN CHIMIA COLOIDALĂ A ACIDULUI SILICIC

V. STUDIUL POLICONDENSĂRII ACIDULUI SILICIC PRIN MODIFICAREA MODULULUI DE ELASTICITATE A GELURILOR FORMATE

S. ȚELENSCHI și I. MÂNDRU

S-a studiat policondensarea acidului silicic în faza de sol urmărindu-se modificarea modulului de elasticitate de forfecare (modul de rigiditate). S-a scos în evidență influența pH-ului și a concentrației de SiO_2 asupra vitezei de variație a modulului de rigiditate. Din curbele cinetice s-au determinat modulul de rigiditate maxim de echilibru precum și mărimea θ care definește timpul de atingere a jumătate din valoarea modulului maxim și care caracterizează fiecare gel în funcție de pH și concentrația de SiO_2 .

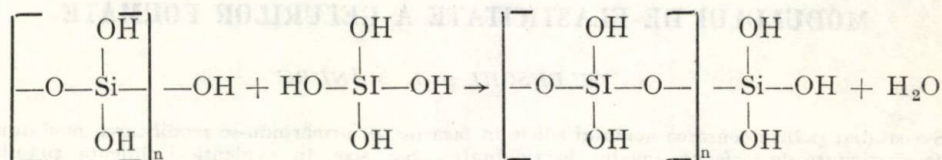
Dată fiind marea importanță a silicagelului ca adsorbant, suport de catalizatori și catalizator, i s-au consacrat numeroase studii care au urmărit să lămurească mai ales legătura între condițiile de formare, proprietățile și structura silicagelului obținut.

Parametrii principali care determină proprietățile silicagelului sînt: pH-ul de formare, concentrația de SiO_2 și natura acidului cu care se face neutralizarea. Acești parametri diferiți determină o anumită mărime a suprafeței specifice, a mărimii porilor, a distribuției mărimii porilor și cantității de grupe hidroxilice de pe suprafață, care la rîndul lor condiționează capacitatea de adsorbție și cea catalitică, precum și tipul izotermelor de adsorbție.

Numeroase lucrări au fost consacrate lămuririi mecanismului de transformare a acidului monosilicic în silicagel. Astfel, G.B. Alexander [1] a studiat reacția de policondensare a acidului silicic în mediu acid prin metoda depresiunii crioscopice și prin reacția cu acidul molibdenic. A.S. Greenberg și D. Sinclair [2] au studiat reacția de polimerizare a acidului silicic în mediu alcalin prin variația turbidității, a disimetriei optice și depolarizării luminii difuzate, iar Bechtold [3] a studiat reacția de policondensare a acidului silicic, obținut prin trecerea silicatului de sodiu printr-o rășină cationică, prin metoda depresiunii crioscopice și prin turbidimetrie. În aceste lucrări s-a studiat în special influența pH-ului și concentrației de SiO_2 asupra vitezei reacției de policondensare și asupra mărimii și formeii particulelor coloidale ce se obțin. În alte lucrări [4—5] s-au abordat aspecte ale cineticii și mecanismului reacției de policondensare. Din aceste studii reiese că viteza de policondensare este puternic influențată de pH-ul mediului de formare, crescînd pe măsură ce pH-ul se apropie de neutru atît din mediu acid cît și alcalin. Într-o lucrare anterioară autorii [6] au confirmat, pe baza măsurărilor viscozimetrice și reologice, influența pH-ului asupra vitezei reacției de policondensare. De asemenea,

s-a pus în evidență că în procesul de gelatinizare există două faze distincte de variație a viscozității: una lentă, de variație aproape liniară a viscozității cu timpul și o perioadă de creștere apreciabilă a viscozității cu timpul până la transformarea în gel. În aceeași lucrare [6] s-a pus în evidență aspectul diferit al variației viscozității cu timpul pentru solii acizi și alcalini ceea ce sugerează existența unor mecanisme diferite de gelatinizare în mediu acid și alcalin. De asemenea, s-au pus în evidență deosebiri esențiale în ceea ce privește curbele de curgere ale celor două categorii de soluri.

În lucrările citate anterior se admite în unanimitate că reacția de policondensare a acidului silicic decurge după schema:



cu formarea legăturilor siloxanice. Mărima și forma macromoleculelor de acid polisilicic care se formează, sau gradul de ramificare depinde de pH-ul mediului. Se admite că în mediu acid predomină forma liniară sau puțin ramificată a acidului polisilicic [1] și că polidispersarea masei macromoleculare este determinată de viteza de policondensare.

La viteze mici de policondensare, în mediu acid, după cum arată G.B. Alexander [1], masa moleculară este omogenă, factorul de neomogenitate crescând cu mărirea vitezei de policondensare, adică cu creșterea pH-ului. Aceste fapte pot explica influența pH-ului asupra porozității, a curbelor de distribuție a mărimii porilor gelurilor obținute.

În mediu alcalin, după cum s-a arătat în numeroase lucrări [2,3,5,7,8] în faza de sol predomină formarea particulelor sferice a căror mărime este de asemenea influențată de viteza de policondensare.

Dacă prima fază a procesului de gelatinizare, adică formarea macromoleculelor de acid silicic (faza de sol) a fost relativ studiată, faza a doua de transformare în gel a acestor macromolecule sau agregate formate în prima fază, este foarte puțin studiată.

Faza de gelatinizare a acidului silicic, atât în mediu alcalin cât și acid, este faza hotărâtoare în obținerea unei anumite structuri a silicagelului.

În lucrarea de față ne-am propus studierea evoluției în timp a acestor geluri, imediat după gelatinizare (definită prin pierderea fluidității) și punerea în evidență a deosebirilor calitative și cantitative între cele două categorii de geluri, acide și alcaline. S-a pornit de la constatarea că gelurile de acid silicic pot suferi deformații elastice dacă tensiunea deformatoare nu depășește o anumită limită de fragilitate a gelului și este de scurtă durată, pentru a se desvolta deformațiile viscoase, ireversibile.

S-a urmărit variația modului de elasticitate în timp și cu ajutorul acestuia a fost caracterizată evoluția gelurilor în funcție de mai mulți parametri.

S-a determinat modulul de elasticitate de forfecare (modul de rigiditate), definit de legea lui Hooke $\tau = G\gamma$, în funcție de pH-ul de formare și de concentrația de SiO_2 .

După cum se cunoaște din teoria cinetică a elasticității, mărimea modului de elasticitate este determinată de numărul de legături principale și secundare din unitatea de volum și flexibilitatea fiecărei legături. Deci evoluția în timp a modului de elasticitate o putem corela cu schimbările în structura gelurilor.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Prepararea gelurilor. Prepararea gelurilor s-a făcut prin neutralizarea silicatului de sodiu p. a. cu modulul 1:3,2 cu HCl p.a. Silicatul de sodiu de modulul dorit s-a obținut prin reacția la rece între silicagel cromatografic și soluție concentrată de NaOH.

Gelurile acide s-au preparat prin adăugarea treptată a soluției de silicat de sodiu peste soluția de HCl, iar cele alcaline prin inversarea ordinei de adăugare. Geluri de concentrație variabilă s-au obținut prin diluare cu apă distilată, iar modificarea pH-ului s-a realizat prin modificarea proporției celor doi reactanți.

Valorile pH-ului s-au determinat cu un pH-metru MV 11, folosind ca electrod de măsură un electrod de H_2 , iar de comparație unul de calomel saturat cu KCl.

Determinarea modului de rigiditate. Modulul de rigiditate s-a determinat folosind metoda elaborată de Saunders și Ward [9] și descrisă amănunțit într-o lucrare a unui din autori [10].

Modulul de elasticitate (rigiditate) s-a calculat cu formula:

$$G = \frac{pR^4}{8la^2h}$$

în care: p — este presiunea reală ce determină deformarea probei;

R — raza cilindrului în care se află proba, cm;

l — lungimea probei, cm;

a — raza capilarului lateral, cm;

h — înălțimea mercurului deplasat în capilară, cm.

La aplicarea unei presiuni exterioare proba se deformează, iar măsura deformării este cantitatea de Hg ce se deplasează într-o capilară.

Pentru toate probele temperatura a fost menționată la 25°C. Timpul de determinare a deformațiilor nu a depășit 15 sec, astfel că deformațiile viscoase ireversibile au fost minime.

REZULTATELE EXPERIMENTALE

S-a determinat variația în timp a modului de rigiditate G a gelurilor în funcție de pH și de concentrația în SiO_2 .

În fig. 1, s-au reprezentat curbele de variație a modului de rigiditate în funcție de timpul de la preparare, pentru geluri cu concentrația în SiO_2 de $3,92 \cdot 10^{-2}$ g/cm³ și de diverse pH-uri acide.

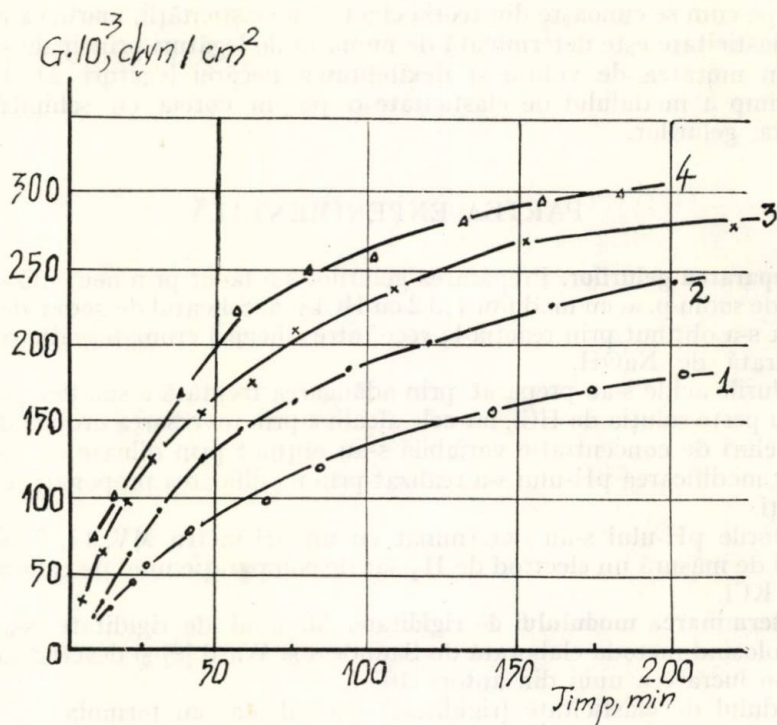


Fig. 1. Variația modulului de rigiditate a unor geluri acide cu concentrația de $3,92 \cdot 10^{-2}$ g/cm³ SiO₂ în funcție de timp având următoarele pH-uri: 1—5,10; 2—5,40; 3—5,95; 4—6,25.

În fig. 2, s-au reprezentat curbele cinetice de variație a modulului de rigiditate cu timpul pentru geluri cu pH = 5,40 și concentrații variabile de SiO₂.

În fig. 3, s-a reprezentat variația modulului de rigiditate a gelurilor alcaline cu concentrația de $3,92 \cdot 10^{-2}$ g/cm³ SiO₂ având mai multe pH-uri.

În fig. 4, s-a reprezentat variația modulului de rigiditate a gelurilor alcaline cu pH = 9,90 și concentrații variabile de SiO₂.

Discuția rezultatelor. Se remarcă din figurile 1—4 un mers asemănător din punct de vedere calitativ atât pentru gelurile acide cât și alcaline; viteza de variație a rigidității scade în timp, iar modulul de rigiditate tinde spre o valoare constantă.

Viteza de variație a modulului de rigiditate în timp cât și valoarea maximă a modulului sînt puternic influențate de pH și de concentrația în SiO₂. S-au studiat geluri avînd pH-ul de formare cuprins între 5 și 11, concentrația de SiO₂ fiind cuprinsă între 2,4 și 4% SiO₂.

Analizînd toate curbele cinetice de variație a rigidității cu timpul se constată că viteza de modificare este maximă la timpuri mici și scade cu timpul tinzînd spre zero, în timp ce modulul de rigiditate atinge o valoare maximă.

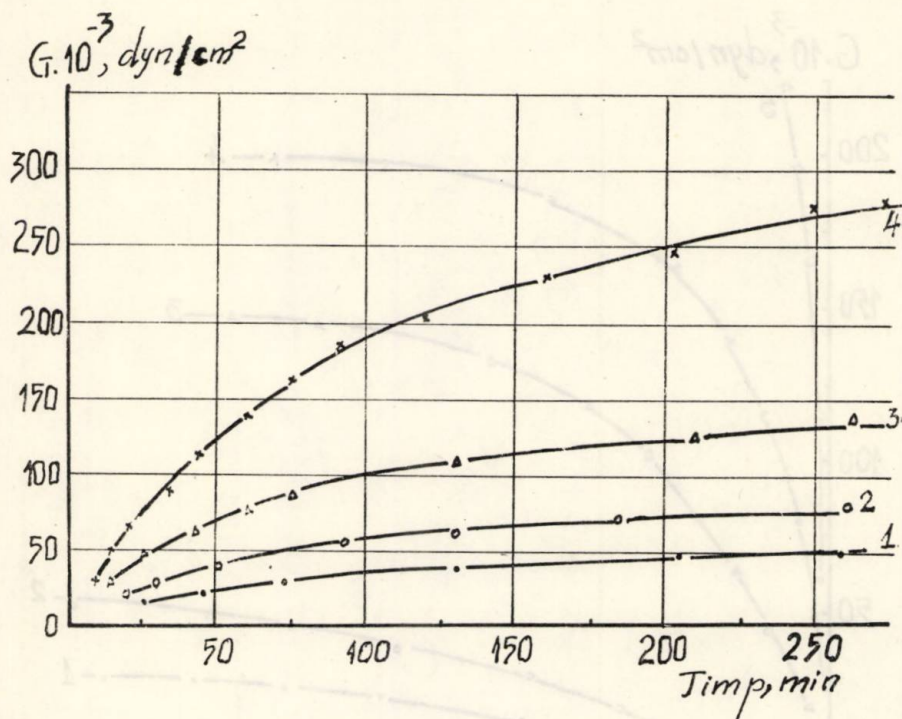


Fig. 2. Variația modului de rigiditate cu timpul a gelurilor cu $\text{pH}=5,40$ și de concentrații diferite în SiO_2 , în g/cm^3 : 1— $2,47 \cdot 10^{-2}$; 2— $2,82 \cdot 10^{-2}$; 3— $3,29 \cdot 10^{-2}$ și 4— $3,92 \cdot 10^{-2}$.

Am căutat să găsim o ecuație matematică care să descrie aceste curbe cinetice de variație a rigidității cu timpul și care să ne permită să calculăm mărimile constante caracteristice fiecărui gel de o concentrație și un pH dat.

O ecuație care descrie cu o foarte bună aproximație toate curbele cinetice este următoarea:

$$G(t) = G_{\max} \frac{t}{\theta + t} \quad (1)$$

unde: $G(t)$ este valoarea modului de rigiditate la timpul t

$G_{\max}$ — valoarea maximă a modului de rigiditate pentru un gel dat:

θ — este timpul la care $G(t) = \frac{G_{\max}}{2}$ sau timpul de atingere a jumătății din valoarea maximă a modului de rigiditate.

Mărimile $G_{\max}$ și θ sînt două constante caracteristice fiecărui gel.

Folosind ecuația (1) sub formă liniară:

$$\frac{1}{G(t)} = \frac{1}{G_{\max}} + \frac{\theta}{G_{\max}} \cdot \frac{1}{t} \quad (2)$$

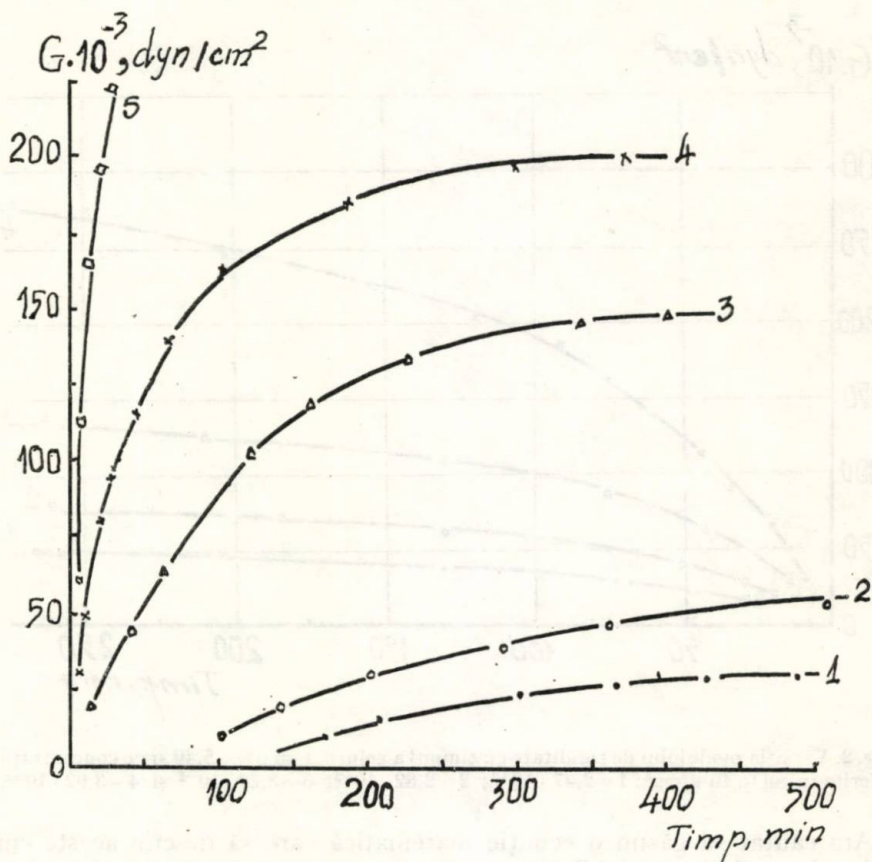


Fig. 4 Variația modului de rigiditate a gelurilor alcaline cu concentrația de $3,92 \cdot 10^{-2}$ g/cm³ SiO₂ și următoarele pH-uri: 1—10,60; 2—10,50; 3—10,25; 4—9,90 și 5—9,45.

am determinat mărimile caracteristice, modulul de rigiditate maxim G_{max} și timpul θ la care gelul are $G(t) = \frac{G_{max}}{2}$ și care sînt reprezentate în graficele următoare.

Astfel, în fig. 5, s-a reprezentat modulul maxim G_{max} în funcție de pH pentru geluri cu concentrația în SiO₂ de $3,92 \cdot 10^2$ g/cm³. Se constată o creștere a modului maxim pe măsură ce pH-ul se apropie de 7 atât pentru gelurile acide cît și pentru cele alcaline.

În același timp, constanta θ , după cum se constată din fig. 6 tinde spre valori minime cu cît pH-ul este mai apropiat de neutru. Aceste rezultate sînt în bună concordanță cu determinările timpului de gelatinizare a solilor de silice efectuate de R.W. Spencer și colaboratori [11] precum și cu datele autorilor privitoare la variația vîscozității solilor cu pH-ul [6].

Nu a fost posibil să efectuăm determinări în domeniul de pH cuprins între 6,5 și 9 deoarece chiar pentru concentrații mici de SiO₂ gelatinizarea este prac-

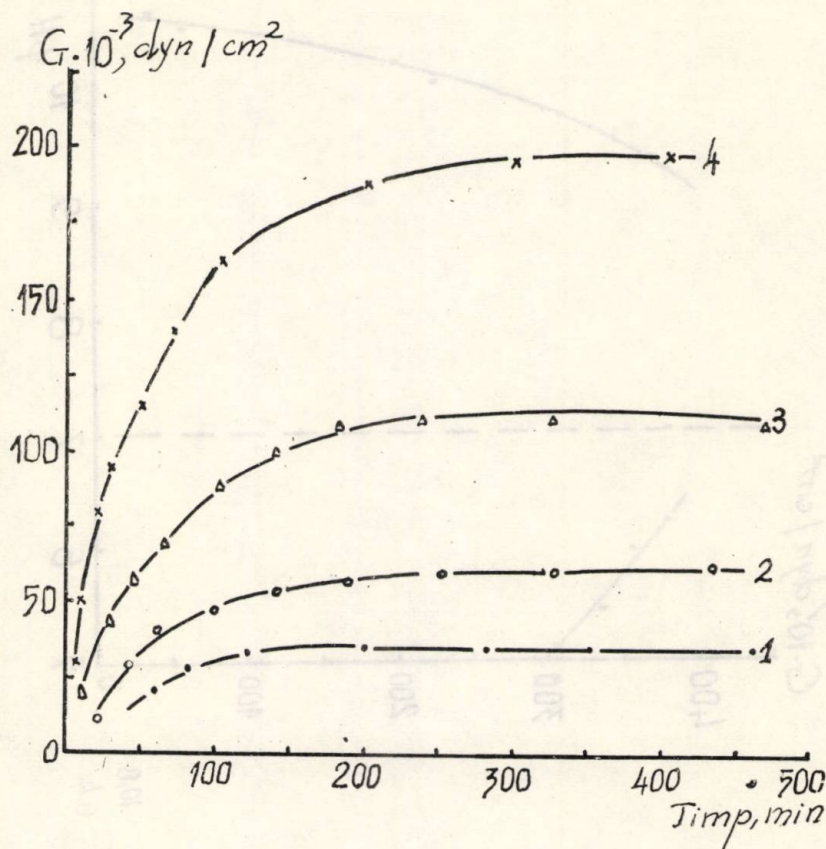


Fig. 4 Variația modului de rigiditate a gelurilor cu pH—9,90 și cu concentrația în SiO_2 de: 1— $2,82 \cdot 10^{-2}$; 2— $3,28 \cdot 10^{-2}$; 3— $3,57 \cdot 10^{-2}$ și 4— $3,92 \cdot 10^{-2}$ g/cm³

tic instantanee, și astfel gelul nu mai poate fi introdus în aparat pentru determinarea modului de rigiditate.

Concentrația în SiO_2 influențează de asemenea valcarea modului maxim, la pH constant, după cum se arată în fig. 7. Se remarcă de asemenea din fig. 7 ca și din fig. 5 că rigiditatea maximă a gelurilor acide pentru aceiași concentrație de SiO_2 este mai mare decât pentru gelurile alcaline.

Analizând datele prezentate în fig. 5 și 6 se constată că pH-ul nu determină numai viteza procesului de formare a gelului (reticulare) ci și valcarea maximă a modului de rigiditate. La o concentrație constantă de SiO_2 modulul maxim de rigiditate este determinat și de pH.

Conform teoriei cinetice a elasticității [12, 13] valoarea modului de elasticitate este determinată de gradul de reticulare, adică de numărul legăturilor transversale din unitatea de volum. Pentru geluri de concentrație constantă, numărul grupelor hidroxilice capabile de a reacționa pentru a forma legături siloxanice este același, deci ar trebui ca valoarea modului de rigiditate maxim

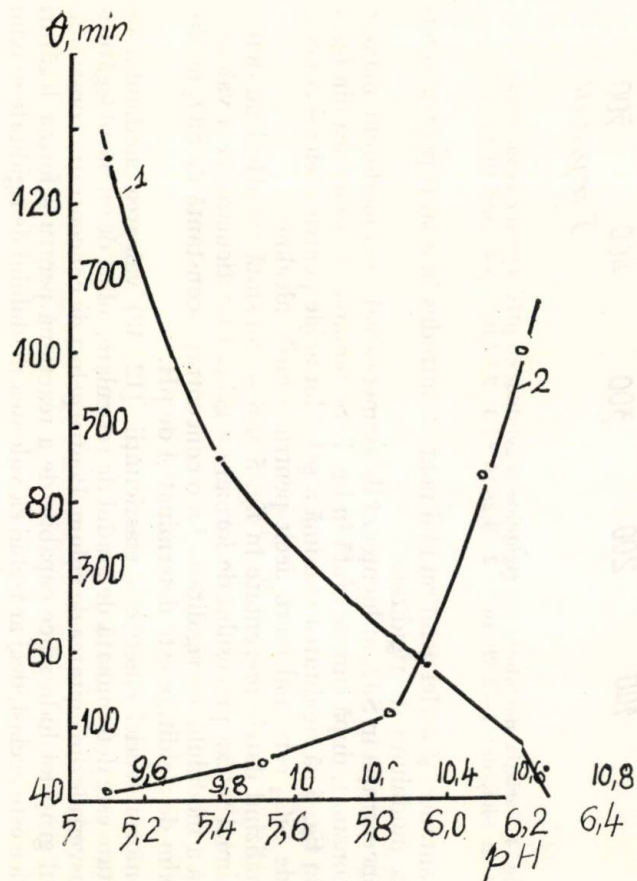


Fig. 6 Variația constantei θ cu pH-ul pentru geluri cu concentrația în SiO_2 de $3,92 \cdot 10^{-2} \text{ g/cm}^3$. Curba 1 și scara exterioră pentru domeniul acid, iar curba 2 și scara interioară pentru domeniul bazic

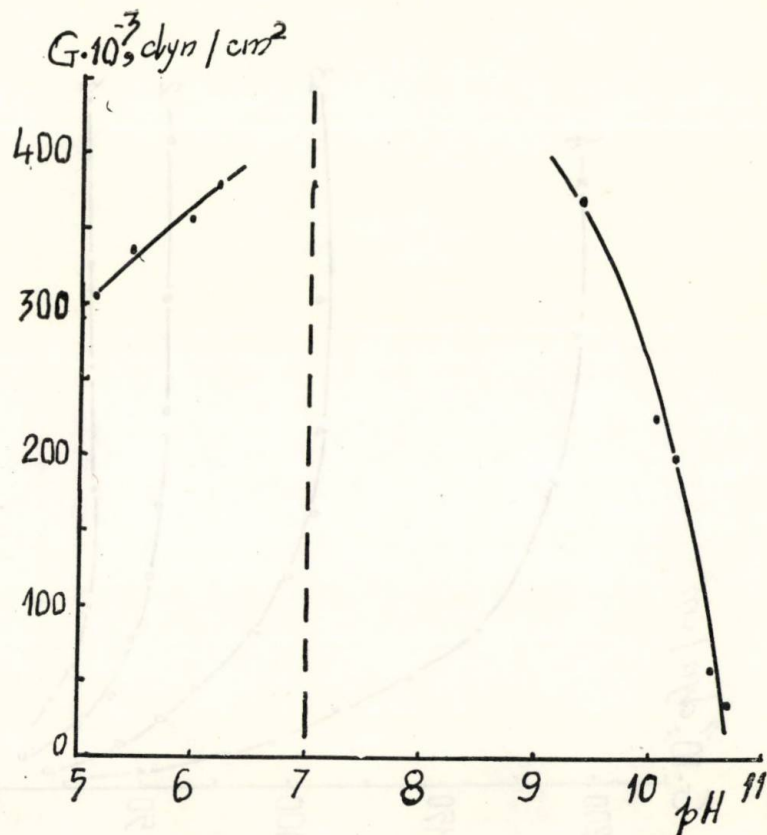


Fig. 5. Variația modulului de rigiditate maxim cu pH-ul pentru geluri cu concentrația în SiO_2 de $3,92 \cdot 10^{-2} \text{ g/cm}^3$.

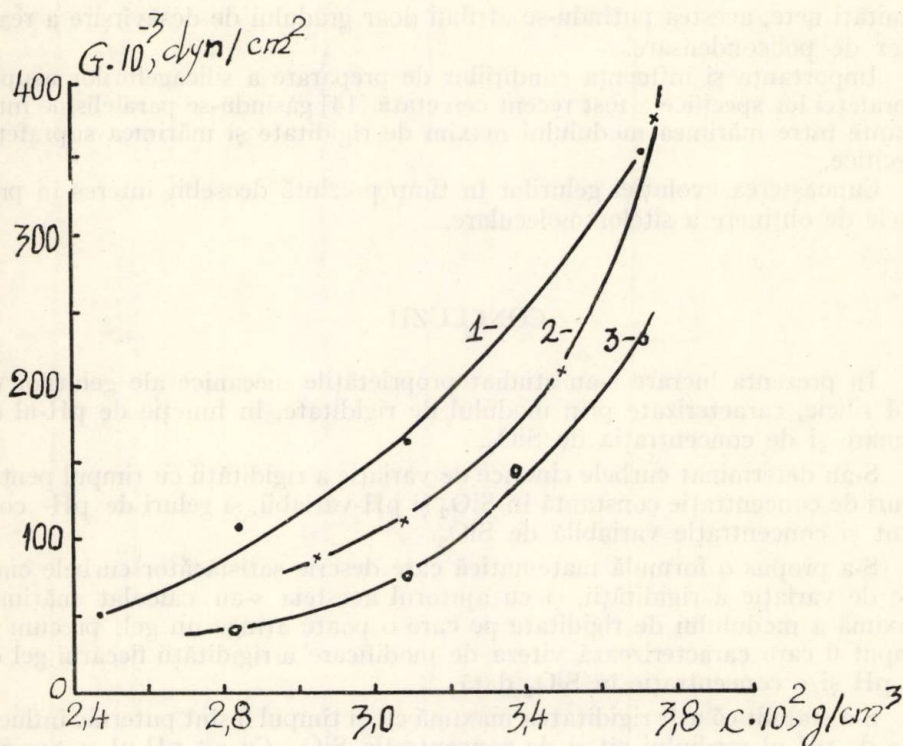


Fig. 7 Variația modulului de rigiditate maxim cu concentrația de SiO_2 la trei pH-uri: 1—5,40; 2—9,45; 3—9,90.

să fie dependent numai de concentrația în SiO_2 . Această ipoteză nu este confirmată; după cum rezultă din fig. 5, valoarea maximă a rigidității este influențată și de pH, atât pentru gelurile acide cât și pentru cele alcaline.

În ceea ce privește viteza de modificare a rigidității care se poate caracteriza prin timpul θ (fig. 6) pentru gelurile alcaline există două domenii de variație cu pH-ul.

Pînă la un pH aproximativ de 10,2 timpul θ este mic și variază aproape liniar cu pH-ul, iar peste această valoare timpul θ crește apreciabil pentru diferențe mici de pH. La gelurile acide, în domeniul studiat de noi, timpul θ scade continuu cu creșterea pH-ului și în general se situează sub valorile timpului θ pentru gelurile alcaline studiate.

Comparînd aceste rezultate cu rezultate obținute anterior [6] privind viscozitatea solilor de acid silicic, se pot face comparații calitative interesante.

Pentru sistemele alcaline (soluri și geluri), atât variația viscozității cât și a modulului de rigiditate prezintă discontinuități nete, cum sînt variația viscozității cu timpul sau a timpului θ cu pH-ul, ceea ce poate sugera influența structurii supramoleculare, secundare asupra parametrilor studiați. În sistemele acide atât viscozitatea cât și timpul θ variază mai uniform fără discon-

tinuități nete, acestea putîndu-se atribui doar gradului de desăvîrșire a reacțiilor de policondensare.

Importanța și influența condițiilor de preparare a silicagelurilor asupra suprafeței lor specifice a fost recent cercetată [14] găsindu-se paralelisme interesante între mărimea modului maxim de rigiditate și mărimea suprafeței specifice.

Cunoașterea evoluției gelurilor în timp prezintă deosebit interes în procesele de obținere a sitelor moleculare.

CONCLUZII

În prezenta lucrare s-au studiat proprietățile mecanice ale gelurilor de acid silicic, caracterizate prin modulul de rigiditate, în funcție de pH-ul de formare și de concentrația de SiO_2 .

S-au determinat curbele cinetice de variație a rigidității cu timpul pentru geluri de concentrație constantă în SiO_2 și pH-variabil, și geluri de pH-constant și concentrație variabilă de SiO_2 .

S-a propus o formulă matematică care descrie satisfăcător curbele cinetice de variație a rigidității, și cu ajutorul acesteia s-au calculat mărimea maximă a modului de rigiditate pe care o poate atinge un gel, precum și timpul θ care caracterizează viteza de modificare a rigidității fiecărui gel de un pH și o concentrație în SiO_2 dată.

S-a stabilit că atât rigiditatea maximă cât și timpul θ sînt puternic influențate de pH-ul mediului cât și de concentrația SiO_2 . Cu cât pH-ul se apropie de neutralitate, atât din mediu acid cât și din alcalin, modulul maxim de rigiditate crește, în timp ce valoarea timpului scade; au fost puse în evidență deosebiri între gelurile acide și cele alcaline.

Pentru geluri de pH constant, creșterea concentrației de SiO_2 determină mărimea rigidității atât pentru gelurile acide cât și pentru cele alcaline.

Universitatea București

Facultatea de chimie

Catedra de fizico-chimia macromoleculor

12 — I — 1970

BIBLIOGRAFIE

1. G. B. Alexander, J. am. Chem. Soc. **76**, 2094 (1954).
2. S. A. Greenberg și G. D. Sinclair, J. Phys. Chem. **59**, 435 (1955).
3. M. F. Bechtold, J. Phys. Chem. **59**, 552 Cornell N. York (1955).
4. B. G. Linsen, J. H. de Boer, C. Okkerse, J. Chim. phys. **57**, 439 (1960).
5. R. Iler, Colloid Chemistry of Silica and Silicates, 1955.
6. S. Tilenschi, I. Măndru și D. Ceacăreanu. Rev. Roumaine Chim. **11**, 67 (1966).
7. Raewewski și Richter, Kolloid-Z., **96**, 1 (1941), citat după R. Iler (5).
8. G. J. Dejelic și J. Kratochvil, Koloid-Z., **17**, 38 (1960).

- Saunders și Ward, in Proceedings of the Second International Congress on Rheology, Editor V. G. Harison, London, 1954.
- I. Mîndru și D. Ceacăreanu, Analele Univ. București, Seria Chimie. XV, nr. 1, 25 (1966).
- R. W. Spencer, A. B. Middleton și R. C. Merril, Ind. Eng. Chem. 44, 1129 (1951).
- L. G. R. Treloar, The Physics of Rubber Elasticity, Oxford, Charendon Press, 1949.
- A. Tobolski, Structure and Properties of Polymers. John Wiley. New York and London, 1960.
- S. Tilenschi, „Proc. of the Internat. Symposium on Surface Area Determination“ p. 249. Butterworth London, 1969.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ КРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ

V. ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ КРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ ИЗМЕНЕНИЯ МОДУЛЯ ОБРАЗОВАВШИХСЯ ГИЛЕЙ

Краткое содержание

Работа является продолжением предыдущих исследований, касающихся за студневания кремниевой кислоты; в которой изучается фаза образования иля. Была определена скорость изменения модуля сдвига во время образования иля в зависимости от pH среды и от концентрации кремниевой кислоты. Из экспериментальных данных наблюдается сильное влияние pH среды на природы образовавшегося иля и на скорость изменения модуль сдвига

RESEARCH IN THE CHEMISTRY OF SILICIC ACID V. STUDIES OF SILICIC ACID POLICONDENSATION BY CHANGE OF RIGIDITY MODULUS

Abstract

Previous studies concerned with the gelification of the silicic acid are continued in the present paper. The stage of formation of the gels have been studied. The rate of modification of the rigidity modulus during the gelification in respect with the pH and the concentration of the silicic acid has been determined. From experimental data a strong influence of the pH on the nature of the gels and on the rate of change of rigidity has been noticed.

STUDIU ÎN DOMENIUL FURFUROLULUI LII

STUDIUL CINETIC AL REACȚIEI DE FORMARE A MONOMERULUI DIFURFURILIDENACETONĂ

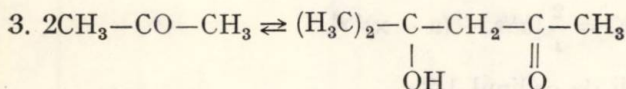
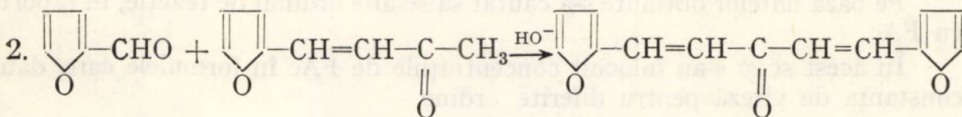
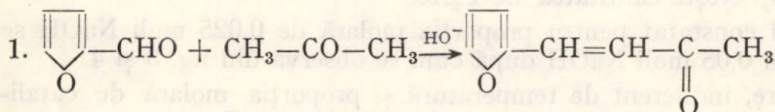
D.A. ISĂCESCU și INGRID IONESCU-BUJOR

În reacția de condensare a furfuralului cu acetona în cataliza NaOH apar doi monomeri: monofurfurilidenacetona și difurfurilidenacetona. S-a studiat cinetica reacției de formare a difurfurilidenacetonei. Reacția a fost urmărită spectrofotometric în ultraviolet, pentru raportul echimolecular între reactanți în cazul a două proporții molare de catalizator și la temperaturi diferite. S-au determinat: constanta de viteză, ordinul de reacție, energia de activare, factorul de frecvență și entropia de activare a reacției.

Într-o lucrare anterioară^[1] s-a studiat cinetica formării „monomerului FA” pentru un raport echimolecular între reactanți.

Lucrarea a analizat deasemeni și reacțiile secundare care apar în cadrul reacției de condensare prezentate în literatură^[2].

Concluziile care s-au desprins din acest studiu au fost că reacția de condensare a furfuralului cu acetona în cataliza hidratului de sodiu se produce prin două reacții în trepte și anume: formarea monofurfurilidenacetonei (1) și transformarea ei în difurfurilidenacetona (2). Aceste reacții sînt paralele cu reacția de aldolizare a acetonei (3).



PARTEA EXPERIMENTALĂ

Reacția a fost urmărită spectrofotometric în ultraviolet pentru FAc și F_2A . S-a lucrat cu F și FAc purificate, în raport echimolecular.

S-au folosit două proporții molare de catalizator: 0,025 și 0,05 moli NaOH la 0,1 moli FAc.

Concentrația de NaOH a fost de 1% în apă. Pentru fiecare proporție molară de catalizator s-a lucrat la cinci temperaturi cuprinse între 20° și 40°C.

MODUL DE LUCRU

Reacția s-a efectuat într-un balon de 100 ml sub agitare puternică.

F și FAc erau aduse la temperatura unde urma să aibă loc reacția și după aceea se introducea soluția de catalizator în timp de două minute.

Pentru fiecare interval de timp studiat, reacția se oprea prin diluare cu alcool etilic p. a. răcit și apoi totul era răcit sub 0°C.

Soluția din vasul de sinteză era pusă într-un balon cotat de 100 ml și se aducea la semn cu alcool etilic răcit. Soluția se dilua mai departe pentru determinarea spectrofotometrică a FAc și F_2Ac .

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Concentrațiile obținute pentru FAc și F_2Ac au fost reprezentate $c = f(t)$, în cazul celor două proporții molare de catalizator și pentru temperaturile cuprinse între 20°—40°C (fig. 1—4).

Din reprezentarea grafică a concentrațiilor de FAc și F_2Ac pentru proporția de 0,025 moli NaOH (fig. 1. și 2), se constată că, pentru o anumită temperatură, pe măsură ce crește timpul de reacție, cantitatea de FAc scade și în același timp crește cantitatea de F_2Ac .

Fenomenul constatat pentru proporția molară de 0,025 moli NaOH se repetă și pentru 0,05 moli NaOH după cum se observă din fig. 3 și 4.

Prin urmare, indiferent de temperatură și proporția molară de catalizator, cantitatea de FAc care dispare, reappare în timp ca F_2Ac .

Pe baza datelor obținute s-a căutat să se afle ordinul de reacție, în raport cu FAc.

În acest scop s-au înlocuit concentrațiile de FAc în formulele care dau constanta de viteză pentru diferite ordine.

S-a constatat că datele verifică următoarea relație

$$K = \frac{2}{t} [a^{1/2} - (a - x)^{1/2}]$$

care corespunde unei reacții de ordinul 1/2.

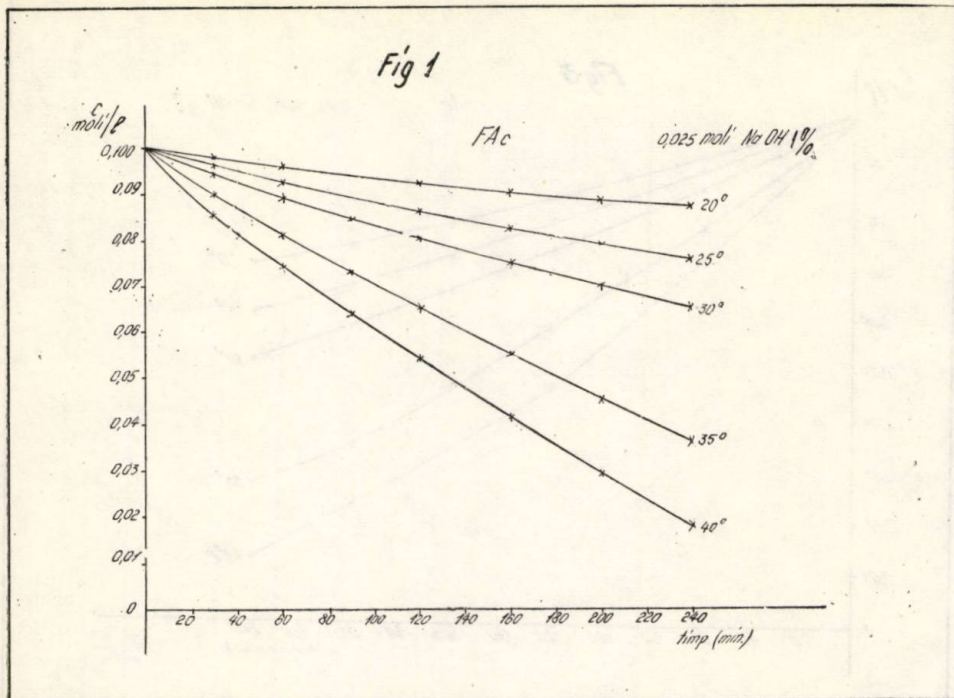


Fig. 1 Variația concentrației de FAC în funcție de timp, pentru 0,025 moli NaOH 1%, la $T = 20^\circ, 25^\circ, 30^\circ, 35^\circ, 40^\circ\text{C}$.

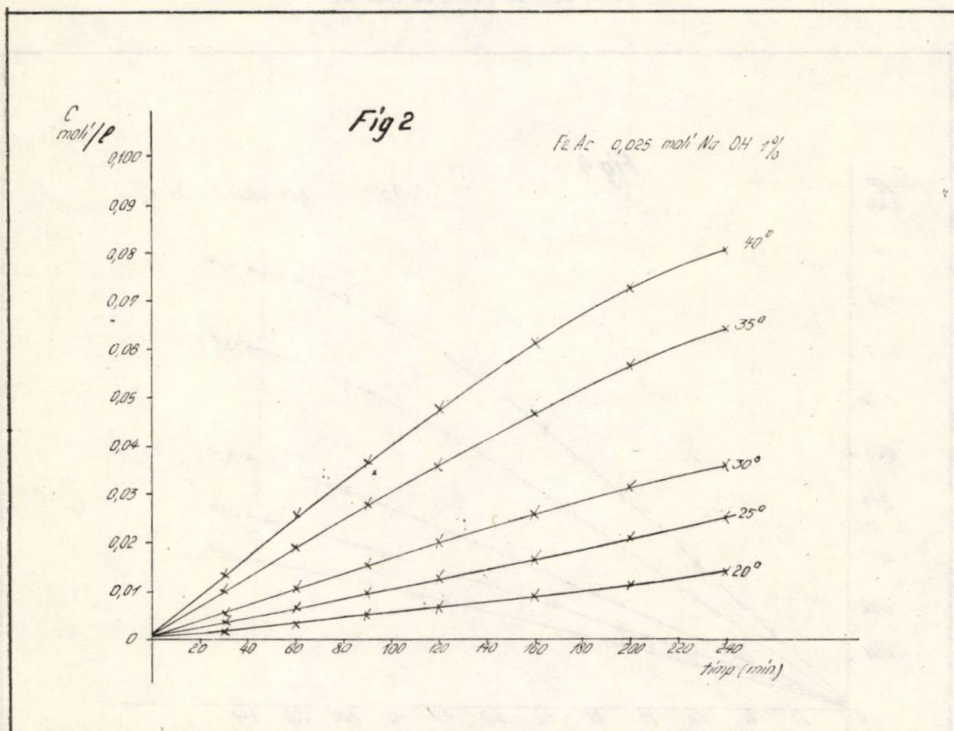


Fig. 2. Variația concentrației de F₂Ac în funcție de timp, pentru 0,025 moli NaOH 1% la $T = 20^\circ, 25^\circ, 30^\circ, 35^\circ, 40^\circ\text{C}$.

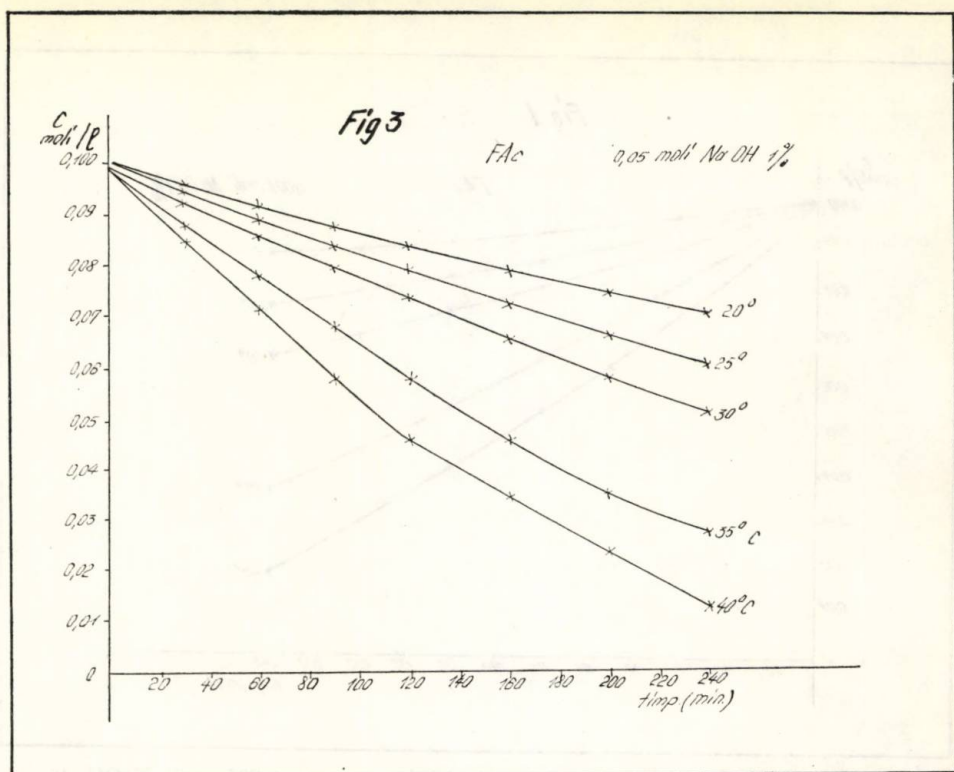


Fig. 3. Variația concentrației de FAC în funcție de timp, pentru 0,05 mol/l NaOH 1% la $T = 20^\circ, 25^\circ, 30^\circ, 35^\circ, 40^\circ\text{C}$.

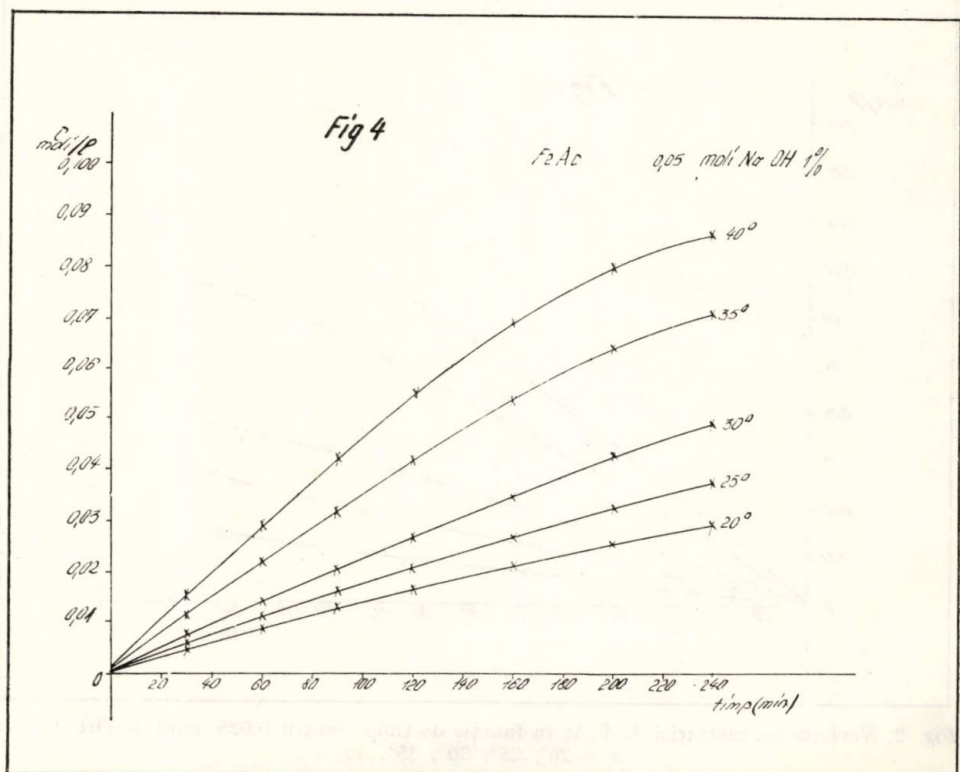


Fig. 4. Variația concentrației de F₂Ac în funcție de timp, pentru 0,05 mol/l NaOH 1% la $T = 20^\circ\text{C}, 25^\circ\text{C}, 30^\circ\text{C}, 35^\circ\text{C}, 40^\circ\text{C}$.

În tabelul 1 sînt prezentate constantele de viteză medii pentru cele două proporții molare de catalizator și la cele cinci temperaturi.

TABELUL 1

Temp. 0°C	$\bar{K}_v \times 10^5$	
	0,025 moli NaOH 1%	0,050 moli NaOH 1%
20	0,312	0,722
25	0,600	1,000
30	0,877	1,250
35	1,760	2,100
40	2,500	2,800

Din datele prezentate se observă că valorile obținute pentru constanta de viteză cresc cu temperatura pentru ambele proporții molare de catalizator.

Comparînd datele obținute pentru aceeași temperatură la cele două proporții molare de catalizator se poate observa că dacă la 20°C constantă de viteză în cazul proporției mari este mai mult ca dublă, pe măsură ce crește temperatura diferența între cele două valori scade treptat ajungînd ca la 40°C să fie foarte mică.

Energia de activare, în cazul celor două proporții molare de catalizator a fost determinată din panta curbei $\log. K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (fig. 5).

Din tabelul 2 se vede că energia de activare scade cu creșterea proporției molare de catalizator așa cum era normal.

TABELUL 2

	0,025 moli NaOH 1%	0,05 moli NaOH 1%
E Kcal/mol	19,21	12,81
A	$0,62 - 0,74 \cdot 10^9$	$0,21 - 0,30 \cdot 10^5$
ΔS^* Kcal/mol · grad	-12,04	-33,09

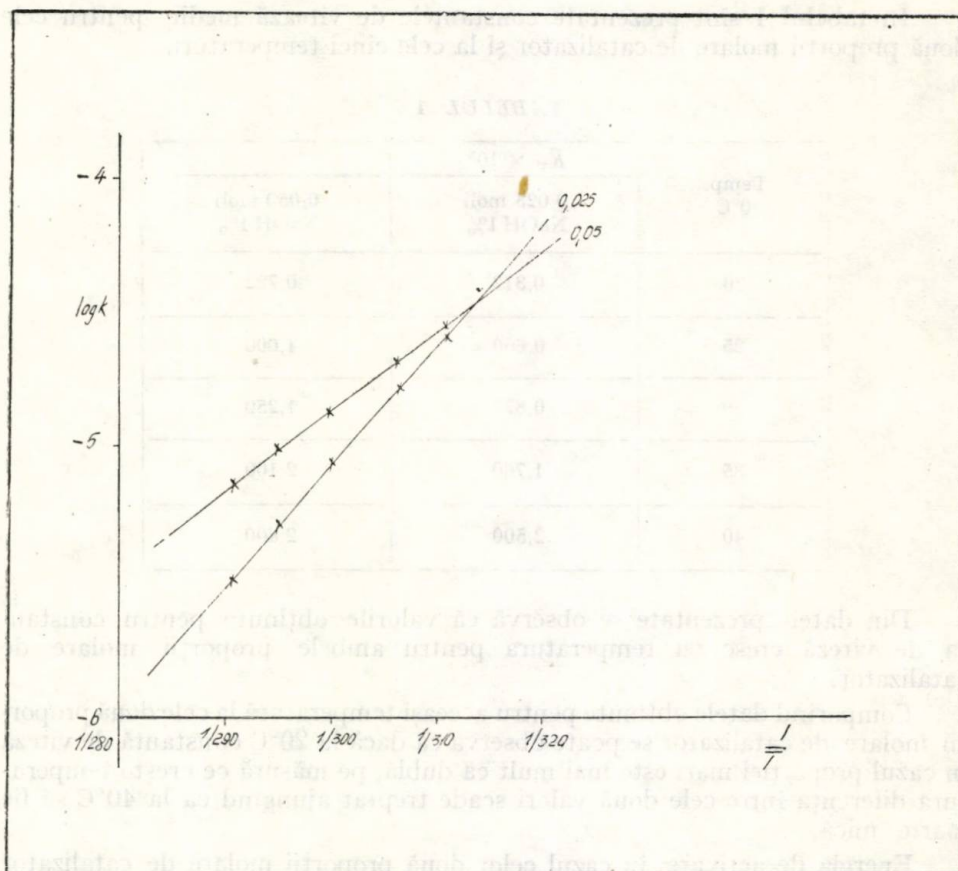


Fig. 5. Variația logaritmului constantei de viteză în funcție de $\frac{1}{T}$.

Cunoscând energia de activare și constanta de viteză s-au determinat cu ajutorul relațiilor 1 și 2 factorul de frecvență și entropia de activare.

$$K_v = A e^{-\frac{E}{RT}} \quad (1)$$

$$K_v = -\frac{KT}{h} e^{-\frac{\Delta S^*}{R}} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2)$$

Din tabelul 2 se vede că factorul de frecvență scade pentru proporția molară mai mare de catalizator.

Deasemeni se observă că pentru entropia de activare s-a obținut o valoare negativă, ceea ce indică că viteza reacției este mică și deci reacția este lentă, cum de altfel s-a constatat din valorile obținute pentru constanta de viteză. Făcând o comparație între cinetica reacției parțiale de formare și cea a reac-

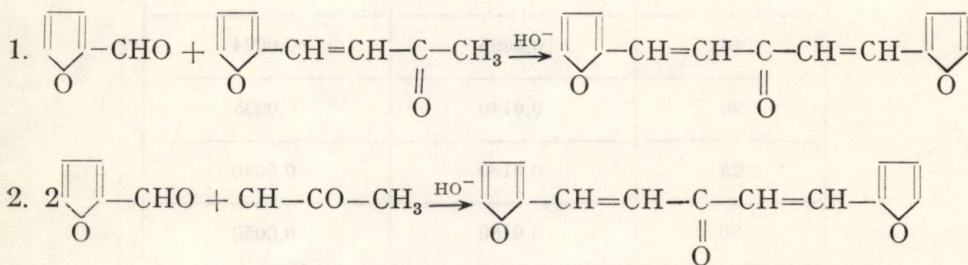
ției globale de formare a F_2Ac , pentru 0,025 moli NaOH se observă din tabelele 3—7 că, în reacția parțială cantitatea de F_2Ac formată este de 2—4 ori mai mică, decât în reacția globală, indiferent de timp și temperatură.

TABELUL 3

T = 20°C

Timp (min)	F_2Ac c = moli/l	
	Reacția globală	Reacția parțială
5	0,002	0,0005
10	0,005	0,0012
15	0,0067	0,00165
20	0,0080	0,00200
25	0,0086	0,00215
30	0,0090	0,00220
35	0,0095	0,00235
40	0,0098	0,00245
45	0,0100	0,0025
50	0,0120	0,0030

O cantitate mai mare de F_2Ac format, se poate explica prin două reacții parțiale de formare a F_2Ac în reacția globală și anume: o cantitate de F_2Ac rezultă din reacția parțială dintre cantități echimoleculare de F și FAc(1) și a doua cantitate care mărește pe prima rezultă din doi moli de F cu un mol Ac(2). Cele două reacții sînt paralele.



TABELUL 4

T = 25°C

Timp (min)	F ₂ Ac c = moli/l	
	Reacția globală	Reacția parțială
5	0,0055	0,0014
10	0,0080	0,0020
15	0,0090	0,0022
20	0,010	0,0025
25	0,014	0,0035
30	0,016	0,0040
35	0,018	0,0045
40	0,020	0,0050

Deci din acest studiu comparativ se poate trage concluzia că în cadrul reacției de condensate a F cu Ac mai participă și o a patra reacție parțială și anume reacția (2), care modifică mecanismul acestei reacții stabilit pînă în prezent.

TABELUL 5

T = 30°C

Timp (min)	F ₂ Ac c = moli/l	
	Reacția globală	Reacția parțială
5	0,0066	0,0016
10	0,0086	0,0022
15	0,0096	0,0024
20	0,0140	0,0035
25	0,0160	0,0040
30	0,0180	0,0050

TABELUL 6

T = 35°C

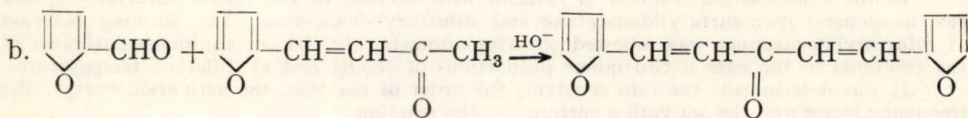
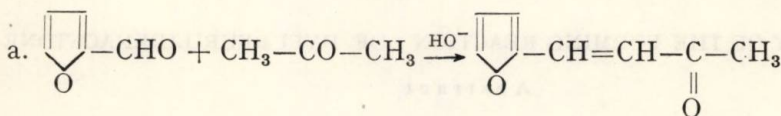
Timp (min)	F ₂ Ac c = moli/l	
	Reacția globală	Reacția parțială
5	0,012	0,0040
10	0,016	0,0050
15	0,018	0,0055
20	0,020	0,0067
25	0,022	0,0080

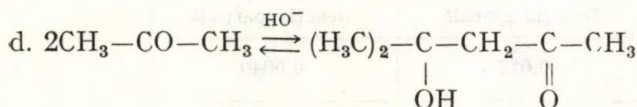
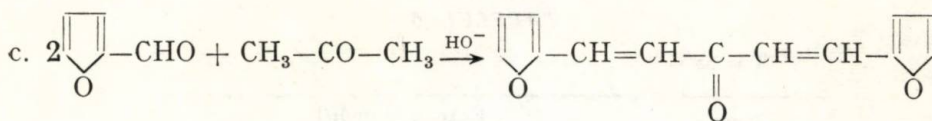
TABELUL 7

T = 40°C

Timp (min)	F ₂ Ac c = moli/l	
	Reacția globală	Reacția parțială
5	0,016	0,0040
10	0,020	0,0050
15	0,022	0,0060

Această reacție este formată din 4 reacții parțiale (a, b, c, d). Două în trepte: formarea FAc și transformarea lui în F₂Ac și paralele cu alte două: una formarea F₂Ac direct din F și Ac iar cealaltă aldolizarea acetnei.





CONCLUZII

1. Reacția de formare a monomerului difurfurilidenacetonă corespunde unei reacții de ordinul $1/2$.
2. Reacția este lentă, decurgînd cu o viteză mică.
3. În cadrul reacției de condensare a F cu Ac în cataliza NaOH apar 4 reacții parțiale. Două în trepte și paralele cu alte două.

BIBLIOGRAFIE

- D. A. Isăcescu și Ingrid Ionescu Bujor, *Analele Universității, Seria Chimie* în curs de publicare.
 D. A. Isăcescu, Ion Gavăț, Călin Stoicescu, C. Vass și I. Petruș, *Rev. Roumaine Chim.* 10, 219–231 (1965).

КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ МОНОМЕРА ДИФУРФУРИЛИДЕНАЦЕТОНА

Краткое содержание

При помощи У. Ф. спектрофотометрии исследовалась конденсация фурфурола с ацетоном в присутствии NaOH, когда образуются два мономера: монофурфурилиденацетон и дифурфурилиденацетон.

Образование дифурфурилиденацетона было исследовано при эквимолекулярном соотношении реагентов и при различных количествах катализатора и разных температурах.

Были определены постоянные скорости протекания реакции, порядок реакции, энергия активации, фактор частоты и энтропия активирования реакции.

KINETIC STUDY OF THE FORMING REACTION OF DYFURFURILIDENACETONE

Abstract

In the condensation reaction of furfural with acetone in the NaOH catalysis appears two monomers: monofurfurylideneacetone and difurfurylideneacetone. The forming reaction of difurfurylideneacetone was followed spectrophotometrically, for an equimolecular ratio of the reactants in the case of two molar proportions of NaOH and at different temperatures.

It was determined: the rate constant, the order of reaction, the activation energy, the frequency factor and the activation entropy of the reaction.

COMBINAȚII COMPLEXE ALE METALELOR TRAZIȚIONALE CU ARSINE TERȚIARE

III. — COMBINAȚII COMPLEXE ALE PLATINEI (II) ȘI PALADIULUI (II) CU TRINAFTILARSINA

D. NEGOIU și V. ȘERBAN

S-au preparat combinații complexe ale platinei (II) și paladiului (II) cu trinaftilarsina de tipul $[MX_2L_2]$ ($M = Pt, Pd$; $X = Cl, Br$; $L = As(C_{10}H_7)_3$) și $[M_2X_4L_2]$ ($M = Pt, X = I$; $M = Pd, X = Cl, Br, I, NO_2$). Combinațiile complexe mononucleare sînt pulberi cristaline, neionice, plan-patrate, diamagnetice, obținute în reacția directă a trinaftilarsinei cu sărurile metalelor respective. Combinațiile complexe binucleare, obținute din compuși de primul tip cu exces de sare a metalului, sînt deasemeni pulberi cristaline, neionice și diamagnetice. Se fac discuții asupra stabilității compușilor și se sugerează atribuiri ale benzilor de absorbție din spectrele electronice ale trinaftilarsinei și ale compușilor mononucleari.

Numărul redus al combinațiilor complexe ale metalelor tranziționale cu triarilarsine ne-a îndemnat să încercăm sinteza unor complecși cu un alt ligand din această clasă: trinaftilarsina. Anterior^{1,2}, am arătat că stabilitatea complecșilor platinei (II) cu derivați ai trifenilarsinei este mai mică decît cea a complecșilor cu triarilarsine și că poziția substituentului în nucleul benzenic influențează mult formarea și stabilitatea compușilor obținuți. S-a constatat cu această ocazie că efectele de ordin steric depășesc pe cele de ordin electronic. Ar fi de așteptat deci ca trinaftilarsina, ligand voluminos, să complexeze mai greu cu ioni metalici, iar compoziția combinațiilor complexe obținute să corespundă mai degrabă unor complecși binucleari decît unor complecși mononucleari.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

S-au obținut două tipuri de combinații complexe ale platinei (II) și paladiului (II) cu trinaftilarsina: combinații mononucleare $[MX_2L_2]$ și combinații binucleare $[M_2X_4L_2]$.

Combinațiile complexe mononucleare ale platinei (II) s-au obținut prin tratarea suspensiei de trinaftilarsină în alcool etilic cu acid hexacloroplatinic. Pentru a obține bromura, la sistemul de mai sus s-a adăugat bromură de sodiu. Compuși corespunzători ai paladiului (II) s-au preparat din clorură de paladiu (II) și trinaftilarsină în acetonă.

Combinațiile complexe binucleare s-au obținut în condiții asemănătoare, folosind însă un exces de sare a metalului. *F.G. Mann și colab*³ au obținut

complecși binucleari ai paladiului (II) cu triahtilarsine prin această metodă încă în 1936. La același rezultat se poate ajunge încălzind compușii mononucleari în vid înaintat, când distilă arsină liberă, rezidiul conținând compusul dipaladic. Compușii binucleari ai platinei (II) cu arsine terțiare alchilice au fost preparați mai târziu de către J. Chatt⁴ folosind aceeași metodă a reacției directe dintre compusul mononuclear și sare de platină, PtX_2 . Ulterior, J. Chatt și L. M. Venanzi⁵ obțin compuși binucleari cu halogen în punte ai platinei (II) prin tratarea pulberii de halogenură de platină (II) cu compuși mononucleari, *cis* — sau *trans* — $[PtX_2(AsR_3)_2]$. Metoda nu se aplică însă în cazul în care compusul mononuclear sau produsul de reacție se descompune la temperatura de topire. Acest neajuns este însă eliminat dacă se folosesc ca mediu de reacție hidrocarburi cu punct de fierbere ridicat⁶.

Complecșii binucleari ai paladiului (II) se formează mult mai ușor și sînt mult mai stabili decît complecșii corespunzători ai platinei (II). Compușii $[PdX_2(Asnaft_3)_2]$ ($X = Cl, Br$) se pot obține din trinaftilarsină și sare de paladiu în raportul molar de 1 : 1 numai în acetonă, în care trinaftilarsina este ușor solubilă. În alcool etilic, chiar dacă se folosește un exces de arsină, se obțin numai complecși binucleari căci trinaftilarsina fiind greu solubilă în alcool, în soluție va exista un exces de sare de paladiu. În condiții similare, chiar în acetonă și în prezența unui mare exces de sare de platină se obțin numai compuși mononucleari. Pe de altă parte, atît în cazul platinei cît și al paladiului, chiar în acetonă și în prezența unui mare exces de trinaftilarsină, iodurile complexe nu s-au putut separa decît sub formă de compuși binucleari. Diferențele între razele atomice ale halogenilor ($Cl = 0,99 \text{ \AA}$, $Br = 1,11 \text{ \AA}$, $I = 1,28 \text{ \AA}$) ar putea explica această comportare deosebită. Astfel, în sistemul $PdCl_2 - Asnaft_3$ în raportul molar de 1 : 1, în acetonă, se separă numai compusul mononuclear, $[PdCl_2(Asnaft_3)_2]$ iar în sistemul $PdCl_2 - KI - Asnaft_3$, în care raportul $Pd_2As = 1 : 1$, se separă numai compusul binuclear, pe cînd în sistemul $PdCl_3 - NaBr - Asnaft_3$ se obțin ambii compuși; aceștia se separă destul de ușor deoarece complexul dipaladic este greu solubil, rămînînd în soluție compusul monopaladic. Raza covalentă mare a atomului de iod ar face deci imposibilă formarea unui complex $[PdI_2(Asnaft_3)_2]$ alături de trinaftilarsină. Dar această singură observație nu ne îndreptățește să afirmăm cu certitudine inexistența iodurilor complexe mononucleare ale platinei și paladiului cu trinaftilarsina. Întrucît complecșii mononucleari sînt ușor solubili pe cînd cei binucleari, greu solubili, s-ar putea presupune că echilibrul dintre cei doi compuși este total deplasat, în cazul iodurilor, spre complexul binuclear.

Încercările făcute spre a obține, prin aceeași metodă, combinațiile complexe binucleare $[Pt_2X_4(Asnaft_3)_2]$ în care $X = Cl, Br, NO_2$, ca și pentru obținerea combinațiilor complexe mononucleare $[PdX_2(Asnaft_3)_2]$ pentru $X = I, NO_2$ și $[PtI_2(Asnaft_3)_2]$, au rămas fără rezultat. Combinațiile complexe obținute în această lucrare și unele dintre proprietățile lor sînt trecute în Tabela I.

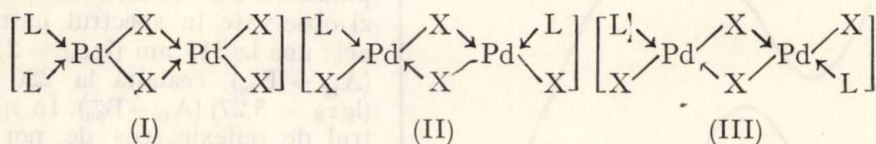
Compușii mononucleari sînt pulberi cristaline de culoare galbenă sau galben-brună, neelectroliți în nitrobenzen, diamagnetici și relativ ușori solubili în acetonă și benzen, cu puncte de topire mai mici de $270^\circ C$. Ei au o structură plan-patrată, probabil cu simetrie D_{4h} , așa cum s-a observat la

TABELA I

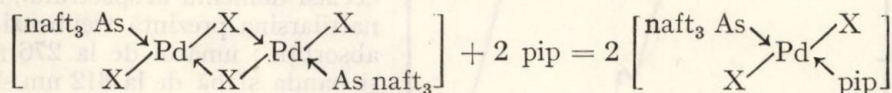
Combinațiile complexe ale platinei (II) și paladiului (II)
cu trinalftilarsina.

Compusul	Culoarea	p.t. (°C)	Conductibilitate molară		
			$\times 10^{-4}$ M	°C	$\Lambda(\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1})$
$[\text{PtCl}_2(\text{As naft}_3)_2] \cdot$	galben-pal	264-6	1,40	22	1,05
$[\text{PtBr}_2(\text{As naft}_3)_2]$	galben	267-8	1,35	22	0,75
$[\text{Pt}_2\text{I}_4(\text{As naft}_3)_2]$	brun	280-2	1,43	22	1,50
$[\text{PdCl}_2(\text{As naft}_3)_2]$	galben	260-2	1,35	25	0,78
$[\text{PdBr}_2(\text{As naft}_3)_2]$	galneb-brun	217-9	1,18	25	0,88
$[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{As naft}_3)_2]$	galben-închis	296-8	1,69	25	0,61
$[\text{Pd}_2\text{Br}_4(\text{As naft}_3)_2]$	galben-brun	290-2	1,46	25	1,77
$[\text{Pd}_2\text{I}_4(\text{As naft}_3)_2]$	brun-închis	281-3	1,20	25	1,71
$[\text{Pd}_2(\text{NO}_2)_2(\text{As naft}_3)_2]$	galben-brun	270-2	1,46	25	1,40

toți compușii de acest tip ai paladiului cu trialchilarsine⁷. Compușii cu punți de halogen sau de grupări nitro sînt de asemenea pulberi cristaline, dar de culoare mai închisă și cu puncte de topire mai ridicate. Ei sînt neelectroliti, diamagnetici și greu solubili în toți solvenții încercați. Dintre cele trei structuri posibile,



structura (I) este exclusă întrucît reacțiile de scindare a punților din complexii binucleari ai paladiului cu monoamine⁸, de ex. cu piperidina (pip) decurg cu formarea compușilor $[\text{PdX}_2(\text{As naft}_3)(\text{amină})]$.



Configurația *trans* a structurii simetrice (III) a fost dovedită^{9,10} prin difracție de radiații X în cazul compușilor $[\text{Pd}_2\text{X}_4(\text{As alchil}_3)_2]$.

Figurile 1—4 prezintă spectrele de absorbție ale compușilor preparați de noi, în vizibil și ultraviolet. Atribuirea benzilor observate în acest domeniu al spectrului este o problemă destul de dificilă, pe de o parte datorită absorbției intense a liganzilor, pe de altă parte datorită prezenței în sfera de coordinație a două tipuri diferite de liganzi. Într-o teorie M.O. a complexelor plan-patrați, H. B. Gray și C.J. Ballhausen¹¹ tratează separat cazul complexelor în care liganzii nu posedă un sistem de orbitale π (ex. PtCl_4^{2-} , PdCl_4^{2-} , etc.) și separat cazul complexelor în care liganzii posedă un sistem de orbitale π , luîndu-se în considerație atît orbitalele π de legătură cît și cele de nelegătură ale liganzilor ex. $\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$, $\text{Pd}(\text{CN})_4^{2-}$). Pentru ambele cazuri teoria prevede

trei tranziții $d \rightarrow d$, permise de spin dar interzise ca tranziții de dipol electric, corespunzând tranzițiilor unui electron: ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$; ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$ și ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$. Numărul tranzițiilor de transfer de sarcină este însă diferit în cele două cazuri. Pentru complexii cu liganzi ce nu posedă un sistem de electroni π se anticipează două tranziții de transfer de sarcină, corespunzând tranzițiilor unui electron ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2u}$ și ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u$. Acestea sînt tranziții din orbitale moleculare localizate în special pe liganzi, la orbitale localizate în măsură mai mare pe atomul metalic. În cazul complexilor cu liganzi care posedă un sistem de orbitale π teoria prevede trei tranziții de transfer de sarcină, implicînd tranziția unui electron de la orbitala cea mai superioară, ocupată, a metalului la orbitala moleculară cea mai stabilă, vacantă a ligandului: ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u}$ (interzisă orbital); ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2u}$ și ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u$, aceasta din urmă fiind cea mai intensă.

Pentru a pune în evidență banda $n \rightarrow \pi^*$ a trinitilarsinei s-a comparat spectrul de absorbție în ultraviolet al acestui compus cu cel al naftalinei. În regiunea 200–400 nm naftalina prezintă trei maxime de absorbție, corespunzînd tranzițiilor $\pi \rightarrow \pi^*$ din ciclu¹²⁻¹⁵. Tranziția de la cea mai superioară orbitală ocupată la prima orbitală vacantă dă banda cu maximum la 276 nm ($\lg \epsilon_M = 3,87$ în hexan), notată $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ în simetria D_{2h} . Interac-

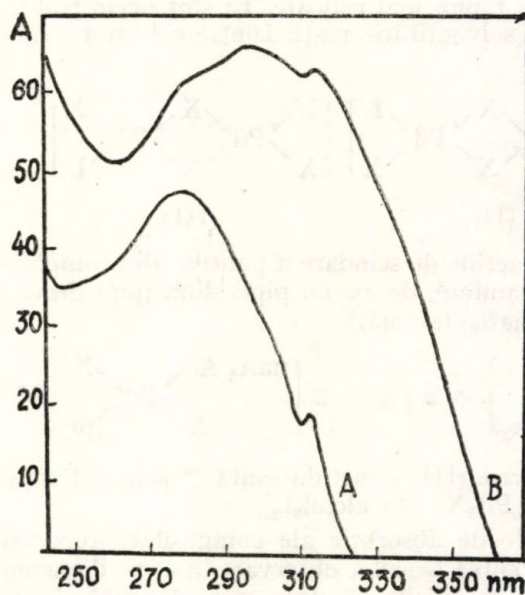


Fig. 1 — Spectrul de absorbție în ultraviolet al naftalinei (A) și trinaftilarsinei (B).

ția de configurație de primul ordin, a cărei stare excitată posedă două nivele (B_{3u}^- și B_{3u}^+) este răspunzătoare de celelalte două benzi observate în spectrul naftalinei: una la 311 nm ($\lg \epsilon_M = 2,64$) ($A_{1g} \rightarrow B_{3u}^-$), cealaltă la 220 nm ($\lg \epsilon_M = 5,27$) ($A_{1g} \rightarrow B_{3u}^+$). În spectrul de reflexie scos de noi în regiunea 230–360 nm am regăsit primele două benzi la aceleași valori ale lungimii de undă. În același domeniu al spectrului, trinaftilarsina prezintă trei benzi de absorbție: umărul de la 276 nm și banda slabă de la 312 nm sînt fără îndoială benzi $\pi \rightarrow \pi^*$, pe cînd banda intensă cu maximum la 295 nm trebuie atribuită tranziției $n \rightarrow \pi^*$, care conform descrierii LCAO—MO constă în excitarea unui electron dintr-un orbital de nelegătură, localizat în cea mai mare măsură pe atomul de arsen într-un orbital de

antilegătură, antisimetric la reflexia în planul moleculei și extins peste mai mulți atomi.¹⁶ Întrucît în combinațiile complexe ale metalelor tranziționale cu arsine terțiare electronii n ai atomului de arsen sînt delocalizați, tranziția $n \rightarrow \pi^*$ va da o bandă de absorbție mult mai intensă, care va acoperi cele

două benzi $\pi \rightarrow \pi^*$ din vecinătatea sa precum și benzile de transfer de sarcină ale complexelor care ar fi plasate în această regiune. Toți compușii sintetizați în această lucrare prezintă deasemeni o bandă bine conturată între 240–245 nm, neafectată de benzile trinaftilarsinei și care corespunde uneia din tranzițiile de transfer de sarcină.

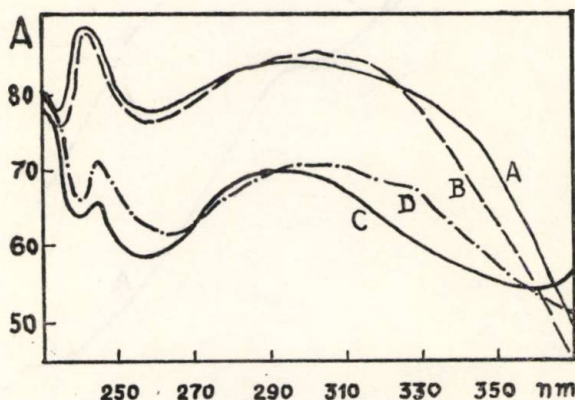


Fig. 2 — Spectrul de absorbție în ultraviolet al $[\text{PtCl}_2(\text{As naft}_3)_2]$ (A), $[\text{PtBr}_2(\text{As naft}_3)_2]$ (B), $[\text{PdCl}_2(\text{As naft}_3)_2]$ (C) și $[\text{PdBr}_2(\text{As naft}_3)_2]$ (D).

Benzile date de tranzițiile $d \rightarrow d$ în complexi ai platinei (II) cu triarilarsine au fost discutate într-o notă anterioară². Analizând benzile din vizibil și ultravioletul apropiat ale compușilor diclorobis (trinaftilarsino) paladiu (II) și dibromobis (trinaftilarsino) paladiu (II) sîntem tentați să facem următoarele atribuiri: benzile de la 540, respectiv 565 nm, ar corespunde conform teoriei M.O. a complexelor plan-patrați (D_{4h}) unei tranziții $^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$; banda de la 407 nm în spectrul cloroderivatului ca și umărul de la cca 490 nm din spectrul bromoderivatului ar corespunde tranziției $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1g}$, iar umărul slab de la 330 nm din spectrul cloroderivatului, ca și banda bine conturată de la 240 nm a bromoderivatului ar fi date de tranziția $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_g$.

Fără a încerca să facem atribuiri benzilor observate, în figura 4 dăm spectrele electronice ale unora din compușii binucleari sintetizați în această lucrare.

Spectrul de absorbție în infraroșu al complexului binuclear $[\text{Pd}_2(\text{NO}_2)_4(\text{As naft}_3)_2]$ este caracterizat printr-o bandă intensă la 1680 cm^{-1} care se datorează absorbției grupelor nitro din punte. Nu s-a observat însă niciuna din benzile de absorbție ale grupării nitro terminale, bine conturate în compușii mononucleari $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{L}_2]$ ($\text{L} = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ sau $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$). Spectrele de vibrație ale complexelor cu triarilarsine vor fi discutate într-o altă notă.

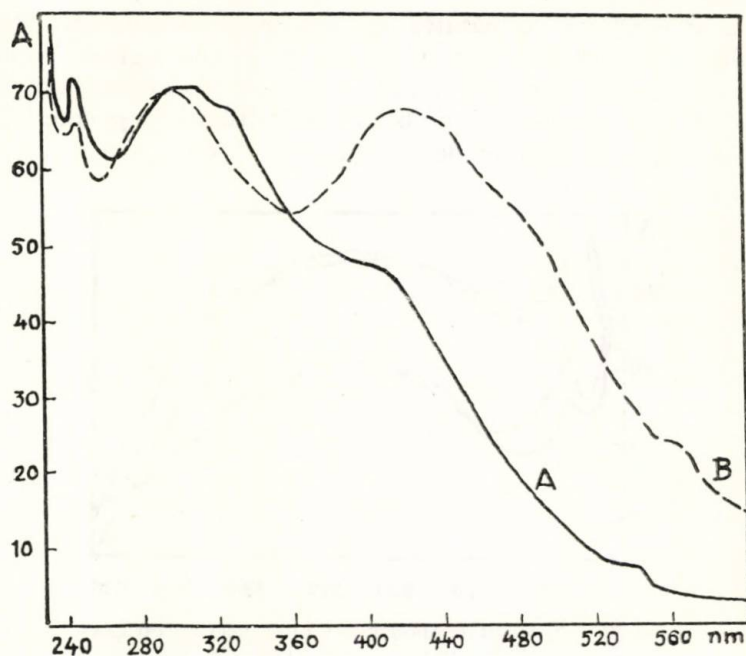


Fig. 3 — Spectrul de absorbție în vizibil și ultraviolet al $[\text{PdCl}_2 - (\text{As naft}_3)_2]$ (A) și $[\text{PdBr}_2(\text{As naft}_3)_2]$ (B)

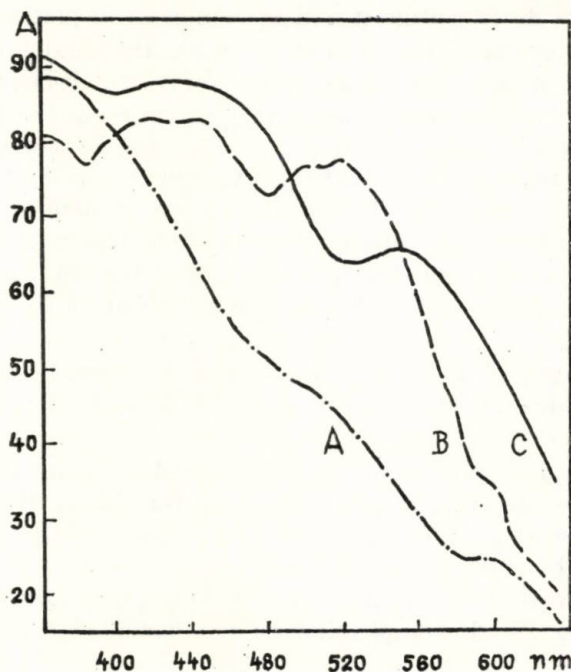


Fig. 4 — Spectrul de absorbție în vizibil al $[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{As naft}_3)_2]$ (A) $[\text{Pd}_2\text{I}_4(\text{As naft}_3)_2]$ (B) și $[\text{Pt}_2\text{I}_4(\text{As naft}_3)_2]$ (C).

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Trinaftilarsina s-a preparat prin metoda Wurtz-Fittig, cum se descrie în literatură¹⁷. Conductibilitatea electrică s-a măsurat la un aparat „Conductometer II” (Cehoslovacia) a cărei celulă avea constanta 0,52. Spectrele electronice ale compușilor s-au efectuat la un spectrofotometru V.S.U.-1 (Zeiss-Jena).

1. — *Dicloro bis (trinaftilarsino) platin (II)*. — La suspensia de trinaftilarsină (1 g) în alcool etilic (100 ml) s-a adăugat o soluție de acid hexacloroplatinic hexahidratat (0,3 g) în alcool etilic (10 ml). S-a încălzit pe baia de apă până la apariția unei pulberi galben-pal a *compusului*. După răcire (2 ore) s-a filtrat, s-a spălat cu alcool etilic și s-a recristalizat din acetonă.

$[\text{PtCl}_2(\text{As}(\text{C}_{10}\text{H}_7)_3)_2]$ ($M = 1177,23$)

Găsit

C = 61,17%

C = 61,27%

H = 3,58%

H = 3,80%

Pt = 16,57%

Pt = 17,04%

2. — *Dibromo bis (trinaftilarsino) platin (II)*. — S-a adăugat o soluție alcoolică (10 ml) de acid hexacloroplatinic (0,3 g) la suspensia de trinaftilarsină (1 g) în alcool etilic (150 ml) tratată în prealabil cu o soluție apoasă (10 ml) de bromură de sodiu (2,5 g). S-a încălzit până când precipitatul galben apărut inițial a trecut într-o pulbere cristalină, galbenă a *compusului*. După răcire s-a filtrat, s-a spălat cu alcool etilic și s-a recristalizat din acetonă.

$[\text{PtBr}_2(\text{As}(\text{C}_{10}\text{H}_7)_3)_2]$ ($M = 1267,03$)

Găsit

C = 56,04%

C = 56,10%

H = 3,31%

H = 3,50%

Pt = 15,40%

Pt = 15,01%

3. — *Diiodo-μ-diiodo bis (trinaftilarsino) diplatin (II)*. — La suspensia de trinaftilarsină (1 g) în alcool etilic (100 ml) s-a adăugat, pe baia de apă, o soluție apoasă (15 ml) de iodură de potasiu (4 g) și o soluție alcoolică (10 ml) de acid hexacloroplatinic (0,6 g). S-au format imediat flocoane de culoare verde-cafenie, care după cca două ore de încălzire și agitare au trecut într-o pulbere brun-deschis a *compusului*. După ședere (2 ore) s-a filtrat, s-a spălat cu alcool etilic 50% pentru a îndepărta iodura de potasiu nereacționată și apoi cu alcool etilic și eter

$[\text{Pt}_2\text{I}_4(\text{As}(\text{C}_{10}\text{H}_7)_3)_2]$ ($M = 1810,46$)

Găsit

C = 39,77%

C = 40,10%

H = 2,32%

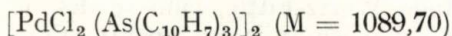
H = 2,52%

Pt = 21,57%

Pt = 21,84%

4. — *Dicloro bis (trinaftilarsino) paladiu (II)*. — S-a tratat pe baia de apă o soluție de clorură de paladiu (II) (0,13 g) în apă (10 ml), la care s-au adăugat câteva picături de acid clorhidric 10 N cu o soluție de trinaftilarsină (1 g) în acetonă (100 ml). Soluția galbenă s-a concentrat până când

au apărut cristale galbene ale *compusului*. După răcire cu gheață s-a filtrat, s-a spălat cu alcool etilic și s-a recristalizat din acetonă.



Găsit

C = 66,07%

H = 3,85%

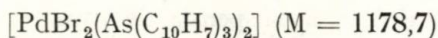
Pd = 9,70%

C = 65,64%

H = 3,99%

Pd = 9,70%

5. — *Dibromo bis (trinaftilarsino) paladiu (II)*. — La soluția de trinaftilarsină (2 g) în acetonă (250 ml) s-a adăugat o soluție de bromură de sodiu (5 g) în apă (15 ml) și o soluție de clorură de paladiu(II) (0,38 g) în apă (15 ml) care conținea câteva picături de acid clorhidric 10 N. Soluția clară, roșie-intens, s-a concentrat pe baia de apă până când a apărut un precipitat floconos care apoi a trecut într-o pulbere cristalină, galben-portocalie. După filtrare s-a tratat această pulbere pe baia de apă cu acetonă (100 ml) și după cca 10 min. s-a filtrat reziduiul insolubil (compus dipaladic) iar din soluție, după concentrare la cca 25 ml și tratare cu alcool etilic (50 ml) s-a separat pulberea galben-portocalie a *compusului*.



Găsit

C = 61,08%

H = 3,64%

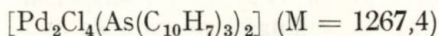
Pd = 9,05%

C = 61,52%

H = 3,94%

Pd = 9,14%

6. — *Dicloro-μ-dicloro bis (trinaftilarsino) dipaladiu(II)*. — La suspensia de trinaftilarsină (0,912 g) în alcool etilic (150 ml) se adaugă o soluție apoasă de clorură de paladiu(II). Se formează un precipitat floconos într-o soluție roșie care după fierbere pe baia de apă și agitare timp de o oră a trecut în pulberea cristalină, galben-oranj (în soluție oranj) a *compusului*.



Găsit

C = 56,82%

H = 3,32%

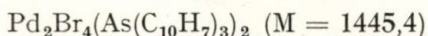
Pd = 16,83%

C = 57,80%

H = 3,68%

Pd = 17,12%

7. — *Dibromo-μ-dibromo bis (trinaftilarsino) dipaladiu(II)*. — La suspensia de trinaftilarsină (1 g) în alcool etilic (100 ml) s-a adăugat bromură de sodiu (3 g în 10 ml apă) și clorură de paladiu(II) dihidrat (0,46 g în 10 ml apă). S-a fiert pe baia de apă până când flocoanele galben-portocalii au trecut într-o pulbere galben-brună a *compusului*. După răcire s-a filtrat și s-a spălat cu alcool etilic și acetonă.



Găsit

C = 49,81%

H = 3,59%

Pd = 15,94%

C = 50,96%

H = 3,58%

Pd = 16,12%

8. — *Diido-μ-diido bis (trinaftilarsino) dipaladiu(II)*. — S-a tratat trinaftilarsina (0,75 g în 100 ml alcool etilic) cu clorură de paladiu(II) dihidrat (0,34 g în 10 ml apă) pe baie de apă. După încălzire cca două ore, din soluția brună s-a depus o pulbere cristalină, cafenie, a *compusului*. După filtrare s-a spălat cu acetonă.

$\text{Pd}_2\text{I}_4(\text{As}(\text{C}_{10}\text{H}_7)_3)_2$ ($M = 1632$)

Găsit

C = 44,09%

C = 44,45%

H = 2,57%

H = 2,93%

Pd = 13,04%

Pd = 13,47%

9. — *Dinitro-μ-dinitro bis (trinaftilarsino) dipaladiu(II)*. — S-a tratat suspensia de trinaftilarsină (1,5 g) în alcool etilic (200 ml) cu azotit de sodiu (3 g în 10 ml apă) și cu clorură de paladiu(II) anhidră (0,55 g) în apă (20 ml) la care s-au adăugat câteva picături de acid clorhidric 10 N. Din soluția galbenă, încălzită pe baie de apă, s-a depus, după câteva minute, un precipitat galben floconos care a trecut apoi într-o pulbere cristalină foarte fină, galben-brună, a *compusului*. După răcire s-a filtrat, s-a spălat cu alcool etilic 50%, apoi cu alcool etilic 96% și eter.

$[\text{Pd}_2(\text{NO}_2)_4(\text{As}(\text{C}_{10}\text{H}_7)_3)_2]$ ($M = 1309,4$)

Găsit

C = 54,98%

C = 55,43%

H = 3,20%

H = 3,26%

Pd = 16,31%

Pd = 15,93%

Facultatea de chimie
Catedra de chimie anorganică

20 — I — 1970

BIBLIOGRAFIE

1. D. Negoiu și V. Șerban, *Anale Univ. Chim. (București)*, **18** (1), 55 (1969)
2. D. Negoiu și V. Șerban, *Anale Univ. Chim. (București)*, **18** (2), 55 (1969)
3. F. G. Mann și D. Purdie, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 873.
4. J. Chatt, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 652.
5. J. Chatt și L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 2587.
6. R. J. Goldfeldow și L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 7533.
7. J. Chatt și R. G. Wilkins, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 70.
8. D. Negoiu și V. Șerban, *Anale Univ. Chim. (București)*, **20** (1)-Sub tipar
9. F. G. Mann și A. F. Wells, *J. Chem. Soc.*, **1938**, 702.
10. A. F. Wells, *Proc. Roy. Soc., A*, **167**, 169 (1938).
11. H. B. Gray și C. J. Ballhausen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 260 (1963).
12. D. Mc. Clure, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1256 (1954); D. Craig și I. Walsh, *J. Chem. Phys.*, **24**, 471 (1956).
13. R. Pariser, *J. Chem. Phys.*, **34**, 250 (1956).
14. H. Baba și S. Suzuki, *J. Chem. Phys.*, **35**, 1118 (1961).
15. A. E. Luțkii și L. A. Antropova, *Zhur. fiz. Khim.*, **39** (9) 2120 (1965).
16. J. W. Sidman, *Chem. Rev.*, **58**, 689 (1958).
17. A. Michaelis, *Liebigs Ann. Chem.*, **321**, 242 (1902).

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНОГО МЕТАЛЛА
С ТЕРЦИАРАМИ АРСИНАМИ
III. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ДВУХВАЛЕНТНЫЕ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЙ
С ТРИНАФТИЛАРСИНУ

Краткое содержание

Синтезировано комплексные соединения платины (II) и палладия (II) с тринафтиларсину типа $[MX_2L_2]$ ($M = Pt, Pd$; $X = Cl, Br$; $L = As(C_{10}H_7)_3$ и $[M_2X_4L_2]$ ($M = Pd$; $X = Cl, Br, I, NO_2$; $M = Pt$, $X = I$)

Моноядерные соединения Pt (II) получено из платинохлористоводородную кислоту и тринафтиларсин в этиловый спирт, а аналогичные соединения Pd (II) — из хлористой палладий (II) и тринафтиларсин в ацетоне. Бромпроизводные синтезировано в присутствии NaBr. Двухядерные соединения получено из моноядерных и металлх солей в излишке, в этиловый спирт.

Иодисто-и нитро-производные получены в прямой реакции из металлх солей, тринафтиларсин и иодистый калий или нитрита калий, в спирте.

Обсуждено элктронные спектра тринафтиларсину и моноядерного соединения.

COMPLEXES OF TRANSITIONAL METALS WITH TERTIARY ARSINES
III. — COMPLEXES OF PLATINUM (II) AND PALLADIUM (II) WITH TERTIARY ARSINES

Abstract

Complexes of platinum (II) and palladium (II) with trinaphthylarsine of the type $[MX_2L_2]$ ($M = Pt, Pd$; $X = Cl, Br$; $L = As(C_{10}H_7)_3$) and $[M_2X_4L_2]$ ($M = Pt$, $X = I$; $M = Pd$, $X = Cl, Br, I, NO_2$) were prepared. The mononuclear compounds of platinum (II) have been prepared by the interaction of the trinaphthylarsine with hexachloroplatinum (II) acid in alcoholic solution and complexes of palladium (II) — from palladium (II) chloride and trinaphthylarsine in acetone. The bromoderivatives were obtained in presence of sodium bromide. The binuclear halobridged complexes has been prepared from mononuclear complexes and excess of metal salts in alcohol. The iodo- and nitro- bridged derivatives were obtained by direct interaction of metal salts, trinaphthylarsine and potassium iodide or potassium nitrite respectively, in alcohol. Assignments of absorption bands in the electronic spectra of trinaphthylarsine and mononuclear complexes were suggested.

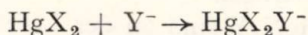
BEITRÄGE ZUR CHEMIE DER QUATERNÄREN AMMONIUMSALZE. VI* GEMISCHTE HALGENOMERCURATE (II) MIT DER KOORDINATIONSZAHL DREI

M. STAN und F. ZĂLARU

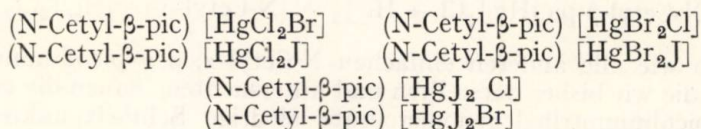
Durch die Reaktion zwischen stöchiometrischen Mengen eines Quecksilberhalogenids (II) und eines entsprechenden N-cetyl- β -picoliniumhalogenids trennte man aus äthanolischer Lösung sechs kristalline Verbindungen mit gemischten Liganden, die der Formel RHgX_2Y entsprechen, wo R=N-cetyl- β -picolinium und X und Y Cl, Br bzw. J bedeuten. Wir untersuchten die Eigenschaften dieser Verbindungen und registrierten die Reflexions- sowie die Absorptionsspektren in äthanolischer und Acetonitrillösung im UV-Bereich. Die Absorptionsspektren in Acetonitril wiesen für einige der dargestellten Substanzen auf die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel.

In Fortführung früherer Arbeiten (1 — 5) über die Salze der Halogenokomplexsäuren der Elemente aus der zweiten Untergruppe mit voluminösen organischen Kationen, bringen wir eine Untersuchung über die gemischten Halogenomercurate (II) der Formel RHgX_2Y , wo R = N-cetyl- β -picolinium und X bzw. Y eines von den Halogenen Cl, Br oder J darstellen. Die Verwendung einer organischen Base mit großer Molekülmasse hat den Vorteil, die Entstehung wasserunlöslicher und in einer Reihe organischer Lösungsmittel schwerlöslicher Komplexverbindungen des quaternären Ammoniums zu bewirken, wodurch es möglich wird, die Art des im entsprechenden Lösungsmittel entstehenden komplexen Halogenanions zu bestimmen und durch wiederholtes Umkristallisieren einen hohen Rseinerheitsgrad zu erzielen.

Die in vorliegender Arbeit beschriebenen Trihalogenomercurate (II) des N-Cetyl- β -picoliniums, wurden in äthanolischer Lösung durch eine Additionsreaktion der Art



dargestellt, wobei von einem Quecksilberhalogenid und der stöchiometrisch entsprechenden Menge N-Cetyl- β -picoliniumhalogenid ausgegangen wird. Durch chemische Analysen wurden folgende Verbindungen nachgewiesen:



*) V. Mitteilung M. Stan und D. Văcărescu, Anal. Univ. Buc., Seria Șt. Nat., Chimie, XVII (2), 15 (1968).

Die neuen Verbindungen sowie die früher beschriebenen einfachen N-Cetyl- γ - bzw. - α -picoliniumtrihalogenomercurate(II) (1,5) kristallisieren aus Äthanol in feinen Nadeln oder Plättchen aus. Die Kristalle sind meistens farblos, nur die gemischten Jodide RHgJ_2Br , RHgJ_2Cl und RHgJBr haben eine leicht gelbe Färbung. Sie sind löslich in Azeton, Chloroform, verhältnismäßig löslich in Äthanol und Acetonitril, aus welchen sie beim Abkühlen ausfallen und unlöslich in Äther und Tetrachlorkohlenstoff. Zum Unterschied von amide-ähnlichen, in der Fachliteratur angeführten Verbindungen werden sie vom Wasser nicht zersetzt, dagegen aber von den alkalischen Lösungen.

Wir prüften die Löslichkeit der gemischten Trihalogenomercurate(II) bei 23°C in Äthanol. Aus Tabelle 1 folgt, daß alle Verbindungen, in deren komplexem Anion Brom enthalten, ist, etwas niedrigere Löslichkeiten aufweisen (etwa um 10^{-3} Mol/l) als die Verbindungen mit Chlor und Jod (deren Löslichkeit etwa um 10^{-2} Mol/l liegt).

TABELLE 1

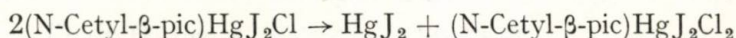
Löslichkeiten in Äthanol bei 23° C der einfachen und gemischten N—Cetyl— β —picoliniumtrihalogenomercurate (II)

Verbindung	Lös. in Mol/l	Verbindung	Lösl. in Mol/l
(N-Cetyl- β -pic)HgCl ₂ Br	$8,13 \cdot 10^{-3}$	(N-Cetyl- β -pic)HgCl ₃	$8,32 \cdot 10^{-3}$
(N-Cetyl- β -pic)HgCl ₂ J	$2,03 \cdot 10^{-2}$	(N-Cetyl- β -pic)HgBr ₃	$6,03 \cdot 10^{-3}$
(N-Cetyl- β -pic)HgBr ₂ Cl	$9,01 \cdot 10^{-3}$	(N-Cetyl- β -pic)HgJ ₃	$4,45 \cdot 10^{-3}$
(N-Cetyl- β -pic)HgBr ₂ J	$8,04 \cdot 10^{-3}$		
(N-Cetyl- β -pic)HgJ ₂ Cl	$2,38 \cdot 10^{-2}$		
(N-Cetyl- β -pic)HgJ ₂ Br	$9,48 \cdot 10^{-3}$		

Unsere Ergebnisse stimmen völlig mit den von Straumanis und Cirulis (6) bei den gemischten Methyl- und Äthylammoniumhalogenomercuraten(II) überein.

Bei den einfachen N-ethyl- β -picoliniumhalogenomercuraten (7) ändern sich die Löslichkeiten je nach der Art des Halogens in der Reihenfolge $\text{Cl} > \text{Br} > \text{J}$. Vergleichshalber sind in dieser Tabelle auch die Löslichkeiten dieser einfachen Halogenide eingetragen.

Die Verbindungen RHgX_2Y sind an der Luft und beim Erwärmen bis zum Schmelzpunkt beständig. Eine Ausnahme bildet die Verbindung RHgJ_2Cl , welche das rote HgJ_2 freisetzt. Scheinbar findet folgende Reaktion statt:



Ebenso wie alle anderen einfachen N-Cetyl- α , β , γ -picoliniumhalogenomercurate, die wir bisher darstellten und untersuchten, haben die gemischten N-Cetyl- β -picoliniumtrihalogenomercurate niedrige Schmelzpunkte. Obwohl sie völlig kristallin sind und trotz ihres hohen Reinheitsgrades, der nach wiederholtem Umkristallisieren aus Äthanol erzielt wurde, schmelzen sie in einem

Temperaturintervall zwischen 0,5 und 3°C. Die höchsten Schmelzpunkte weisen die Chlorbromide auf und zwar liegen sie umso höher je mehr Chlor das Molekül enthält (s. Tabelle 2)).

TABELLE 2

Die Schmelzpunkte der einfachen und gemischten N-Cetyl- β -picoliniumtrihalogenomercurate (II)

Verbindung	Fp. °C	Verbindung	Fp. °C
(N-Cetyl- β -pic)HgCl ₃	68–70	(N-Cetyl- β -pic)HgCl ₂ Br	62–62,5
(N-Cetyl- β -pic)HgBr ₃	56–57	(N-Cetyl- β -pic)HgBr ₂ Cl	54–56
(N-Cetyl- β -pic)HgJ ₃	53,5–54	(N-Cetyl- β -pic)HgCl ₂ J	50–53
		(N-Cetyl- β -pic)HgJ ₂ Cl	40–42
		(N-etyl- β -pic) HgBr ₂ J	47–49
		(N-Cetyl- β -pic)HgJ ₂ Br	46–48

Für die neuen Komplexverbindungen wurden die Absorptionsspektren im ultravioletten Bereich zwischen 200–400 m μ sowohl in Äthanol – als auch in Acetonitrillösung gemessen und mit denen der N-Cetyl- β -picoliniumhalogenide verglichen.

In Abb. 1 und 2 sind die elektronischen Spektren der Verbindungen (N-Cetyl- β -pic) X, (X = Cl, Br, J) dargestellt. In Äthanol (Abb. 1) weisen alle ein hohes Maximum bei $\lambda_1 = 267$ m μ auf; ferner ein zweites Maximum bei $\lambda_2 = 201$ –202 m μ für des Chlorid und das Bromid und bei $\lambda_2 = 221$ m μ für das Jodid. Außer diesen beiden Maxima erscheint bei jeder Verbindung noch eine Schulter bei $\lambda = 274$ m μ ; beim Chlorid noch eine breite Schulter bei $\lambda = 217$ m μ und beim Jodid eine spitze Schulter bei $\lambda = 201$ m μ .

Die Werte der Absorptionsintensität für die Maxima bei 267 m μ sowie für die Schultern bei 274 m μ nehmen vom N-Cetyl- β -picoliniumchlorid zumjodid Cl > Br > J ab, bleiben aber sehr nahe beieinander. Die Absorptionsintensitäten für λ_2 , zwischen 200 und 225 m μ , ändern sich in entgegengesetzter Richtung J > Br > Cl. Das Absorptionsmaximum $\lambda_1 = 267$ m μ ist auf das organische Kation (C₁₆H₃₃NC₆H₇)⁺ zurückzuführen und die Absorptionsmaxima, die in Bereichen kürzerer Wellenlängen (λ_2) liegen, sind auf die Halogenione zurückzuführen (8).

In Acetonitrillösung (Abb. 2) weisen das N-Cetyl- β -picoliniumchlorid und-bromid je ein Absorptionsmaximum bei $\lambda_1 = 264,5$ m μ auf, d.h. etwas gegen ein bißchen kleinere Wellenlängen zu verschoben als das Absorptionsmaximum der Äthanolösung (267 m μ). Die Reihenfolge der Abnahme der Absorptionsintensität bleibt dabei die gleiche: Cl > Br. Das Absorptionsmaximum (λ_1) des N-Cetyl- β -picoliniumjodid ist hingegen aber stark zu kürzeren Wellenlängen zu verschoben und liegt bei 244 m μ . Die Absorptionsintensität nimmt stark zu und läßt dadurch auf eine Wechselwirkung zwischen dem N-Cetyl- β -picoliniumjodid und dem Acetonitril schließen.

In bezug auf das zweite Maximum, das von dem Halogen bewirkt ist, läßt sich eine Verschiebung gegen kürzere Wellenlängen für alle drei Verbin-

dungen feststellen, wobei die Reihenfolge der Absorptionsintensität erhalten bleibt, $J > Br > Cl$. Eine starke Verbreiterung der Bande ist in diesem Bereich für (N-Cetyl- β -pic) Br festzustellen.

Es wurden dann die Absorptionsspektren der Verbindungen $RHgX_2Y$ in Äthanollösung gemessen (Abb. 3 und 4). Analog den Verbindungen vom

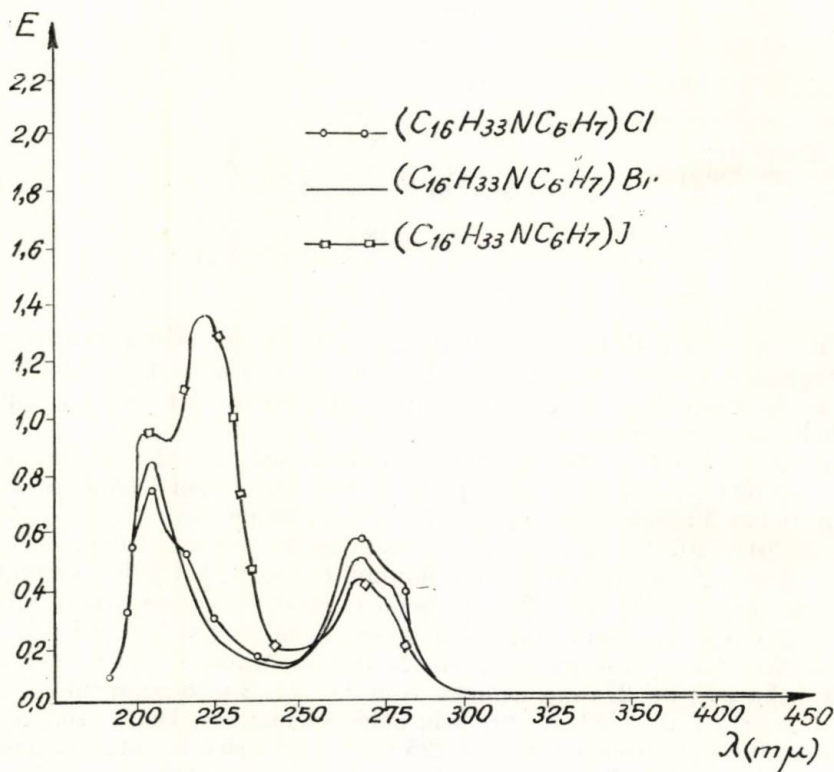


Abb. 1 — Elektronische Spektren der N-Cetyl- β -picoliniumhalogenide in Äthanollösung.

Typus $RHgX_3$ weisen alle ein Absorptionsspektrum bei $\lambda_1 = 267 \text{ m}\mu$ mit einer Schulter bei $275 \text{ m}\mu$ auf. Diese Banden unterscheiden sich nicht stark von denen der N-Cetyl- β -picoliniumhalogenide (Abb. 1), was dazu berechtigt, sie dem organischen Kation zuzuschreiben, weil die Substanzen in Äthanol dissoziieren, was durch die elektrische Leitfähigkeit bewiesen wird. Im Bereich der kleineren Wellenlängen ($\lambda = 200 - 225 \text{ m}\mu$) treten breite Absorptionsbanden auf, die sich von den im gleichen Bereich befindlichen Banden der N-Cetyl- β -picoliniumhalogenide unterscheiden und die wir dem komplexen Anion $(\text{HgX}_2Y)^-$ zuwiesen. Die Intensität dieser letzten Banden erreicht den Maximalwert für die Verbindungen, die in der Koordinationssphäre zwei Jodatome, $(\text{HgJ}_2\text{Cl})^-$ und $(\text{HgJ}_2\text{Br})^-$, enthalten. Für die Verbindung RHgJ_2Br

scheint sich ein abgeflachtes Maximum um $300\text{ m}\mu$ zu befinden, das bei allen Verbindungen vom Typus RHgJ_3 und RHgJ_4 auftritt.

Die in Acetonitril gemessenen Spektren der Verbindungen RHgX_2Y zeigten unerwartete Ergebnisse (Abb. 5 und 6). Es wird festgestellt, daß

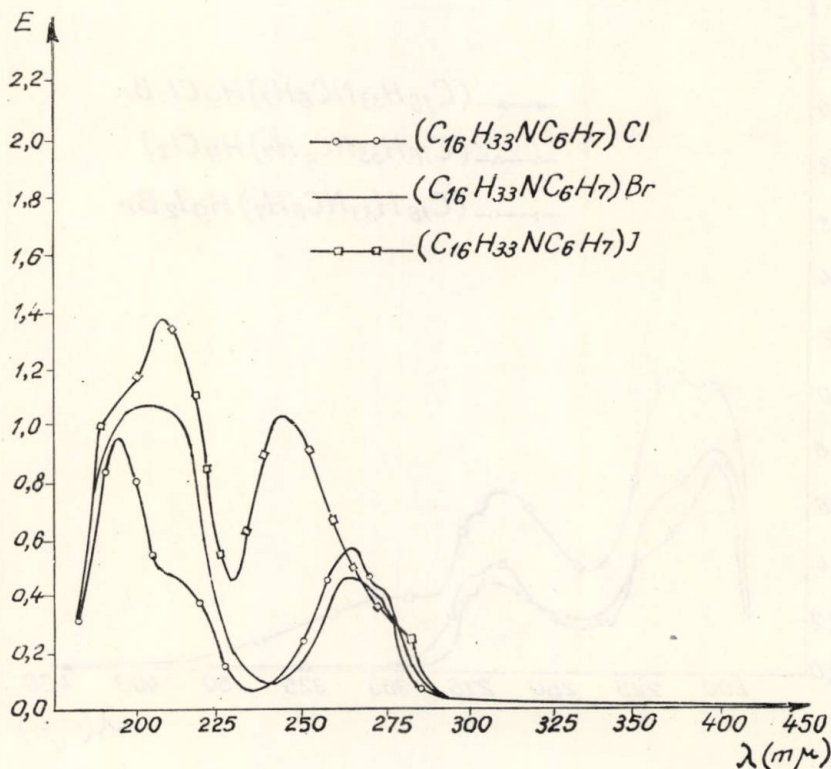


Abb. 2 — Elektronische Spektren der N-Cetyl- β -picoliniumhalogenide in Acetonitril.

das in Äthanol egemessene Absorptionsmaximum $\lambda_1 = 267\text{ m}\mu$ gegen kleinere Wellenlängen zu verschoben ist. Die Verschiebung ändert sich je nach der Art des Anions wie folgt: $\text{RHgCl}_2\text{Br} > \text{RHgCl}_2\text{J} > \text{RHgBr}_2\text{Cl} > \text{RHgJ}_2\text{Cl} > \text{RHgJ}_2\text{Br}$, wobei das Absorptionsmaximum der Verbindung RHgJ_2Br in diesem Bereich so gut wie nicht verschoben ist. Eine starke Zunahme der Absorptionsintensität ist ebenfalls zu beobachten. Die Lage der Banden und ihr Bild im Bereich der Wellenlängen, die zwischen 200 und $225\text{ m}\mu$ liegen, erleiden ebenfalls Änderungen, die aber weniger betont sind. Für die Verbindungen RHgJ_2Cl (Abb. 6) und RHgJ_2Br zeichnet sich die Absorptionsbande bei

300–302 m μ genau ab. Der Unterschied zwischen den Lagen der Absorptionsmaxima in Acetonitril und den Lagen dieser Banden in Äthanol sowie die hohe Spitze der Absorptionsintensität ließ den Schluß zu, daß zwischen den gemischten N-Cetyl- β -picoliniumtrihalogenomercuraten(II) und dem Acetonitril eine Wechselwirkung stattfindet.

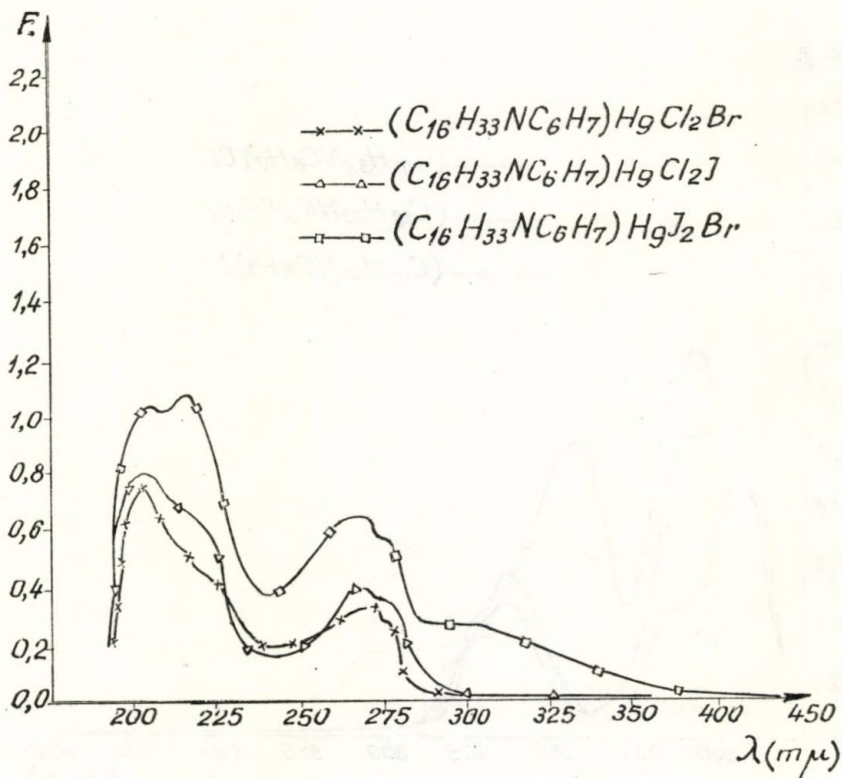


Abb. 3 — Absorptionsspektren im ultravioletten Bereich der Verbindungen $RHgCl_2Br$, $RHgCl_2J$ und $RHgJ_2Br$ in Äthanollösung.

Bekanntlich hatte man für das Ion $(HgX_3)^-$ eine Pyramidenkonfiguration vorgeschlagen(9). Die spektroskopischen Angaben, die in wäßriger Lösung erhalten wurden, könnten auch auf eine tetraedrische Konfiguration schließen lassen, in welcher ein Koordinationspunkt von einem Wassermolekül besetzt sein könnte, wodurch das Ion $(HgX_3H_2O)^-$ mit einer Hybridisation sp^3 entsteht. Im vorliegenden Fall ist es nicht ausgeschlossen, daß in das Komplexanion ein Molekül Acetonitril eindringt, das durch die nichtbeteiligten Elektronen des Stickstoffes koordiniert, ganz besonders weil unsere vorangehenden Untersuchungen erwiesen, daß die Art des Ions die im Acetonitril vorherrscht, das von $(HgX_4)^{2-}$ zu sein scheint. Die Tatsache, daß im Falle der Verbindung RHg_2JBr

keine Wechselwirkung mit dem Acetonitril nachzuweisen ist, könnte entweder wegen des großen Ionenvolumens der beiden zum Komplexanion gehörenden Liganden (J, Br) auf sterische Hinderung zurückzuführen sein oder darauf,

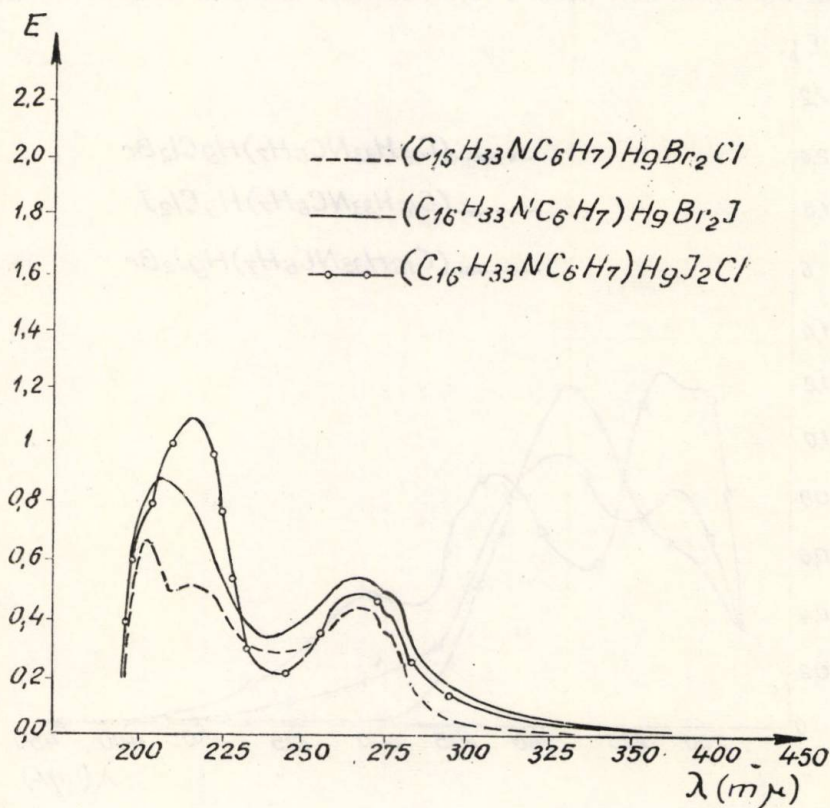
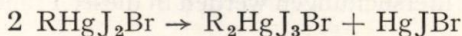
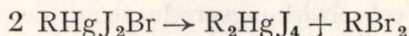
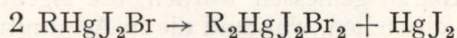


Abb. 4 — Absorptionsspektren im ultravioletten Bereich der Verbindungen $RHgBr_2Cl$, $RHgBr_2Cl$ in Athanolösung.

daß diese Verbindung in Acetonitrillösung eine der folgenden Umänderungen durchgemacht hätte:



Die Ausprägung des Absorptionsmaximums $\lambda = 300 - 302 \text{ m}\mu$ spricht für eine von den beiden letzten Reaktionen. Eine derartige Umänderung ist auch im Falle der Verbindung $RHgJ_2Cl$ nicht ausgeschlossen. Die Fachliteratur erwähnt übrigens, daß, falls das Halogen groß genug ist, die Wechselwirkung $HgX_2 + MeX$ in wäßrigem Milieu zur Bildung der tetraedrischen Art $(HgX_4)^{2-}$ führt.

Für die Verbindungen RHgX_2Y wurden auch die Reflexionsspektren im ultravioletten Bereich mit einem Spektralphotometer der Type VSU 1 gemessen. Für alle diese Verbindungen wurde ein Absorptionsmaximum bei $\lambda = 264 \text{ m}\mu$ beobachtet (Abb. 7, 8, 9), das fast mit dem übereinstimmt, das

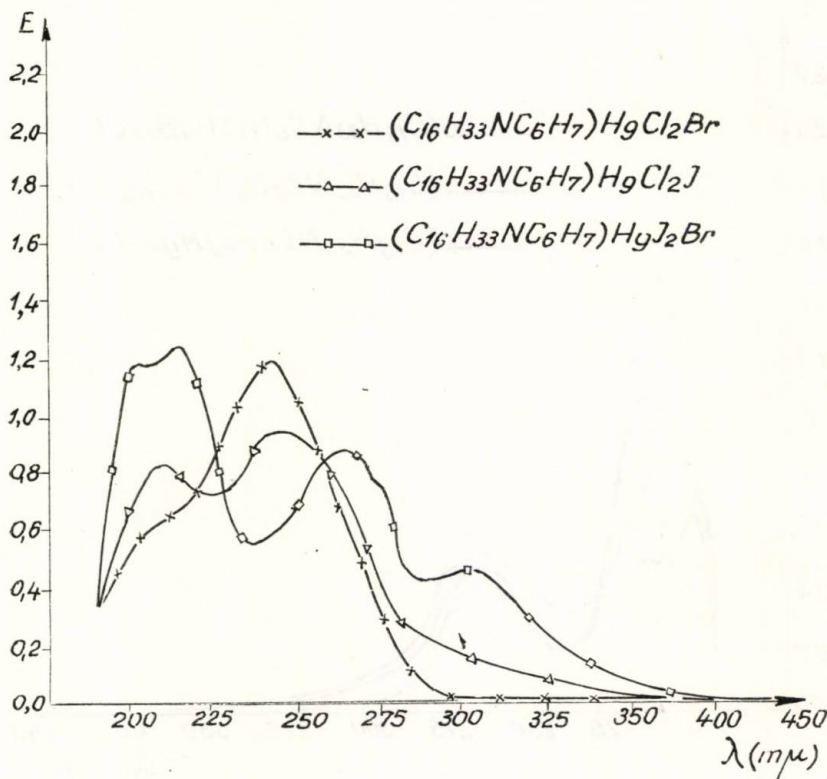


Abb. 5 — Absorptionsspektren im ultravioletten Bereich der Verbindungen RHgCl_2Br , RHgCl_2J und RHgJ_2Br in Acetonitril.

in Alkohollösung gemessen wurde ($\lambda = 267 \text{ m}\mu$), wobei man mit einem Spektralphotometer Unicam SP 800 arbeitete. Wir folgerten daraus, daß die Spektren, die im Äthanol gemessen wurden, die eigentlichen Spektren der neuen Verbindungen darstellen, während die in Acetonitril gemessenen Spektren, die Spektren der Wechselwirkungsprodukte mit dem Lösungsmittel darstellen. Zukünftige Untersuchungen werden in dieser Frage aufschlußreich sein.

EXPERIMENTELLER TEIL

Ausgangssubstanzen. Es wurde Quecksilberchlorid und -jodid p.a. Merck verwendet. Das Quecksilberbromid wurde in wäßriger Lösung aus $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und RBr (10) dargestellt. Das N-Cetyl-β-picoliniumchlorid, — das bromid

und das — jodid wurde ebenso wie die entsprechenden Halogenide des N-Cetyl- γ -picoliniums (2) dargestellt.

Darstellung der neuen Verbindungen. Alle Verbindungen RHgX_2Y wurden in gleicher Weise dargestellt, aus einem Quecksilber(II) halcgenid und einem

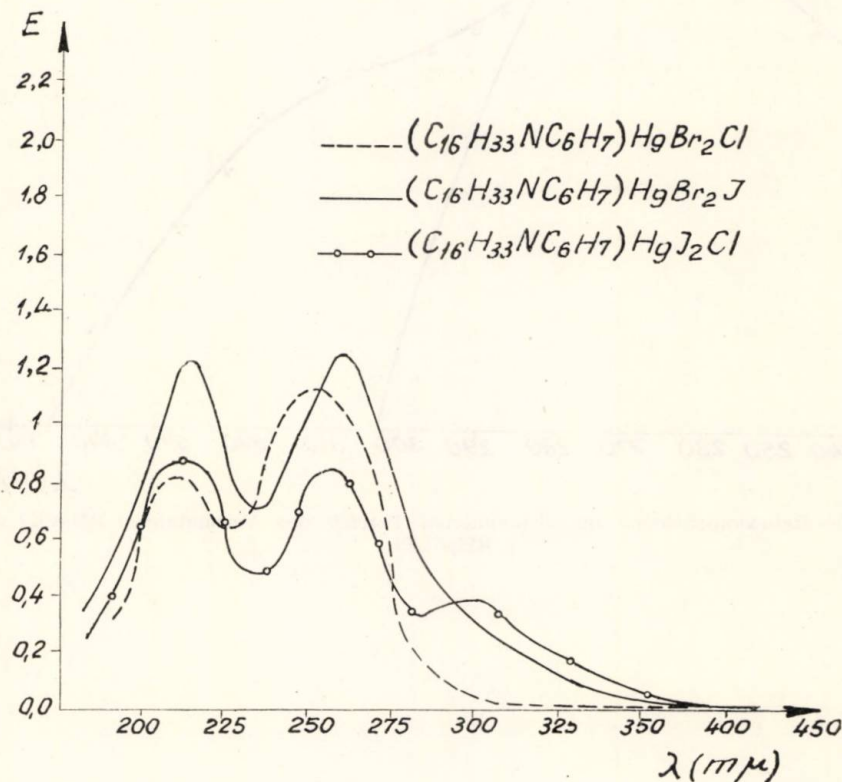


Abb. 6 — Absorptionsspektren im ultravioletten Bereich der Verbindungen RHgBr_2/Cl , RHgBr_2/J und RHgJ_2/Cl in Acetonitril.

N-Cetyl- β -picoliniumhalogenid, dessen Halogen von dem des Quecksilbersalzes verschieden ist. Molarverhältnis 1 : 1. Das Quecksilberhalogenid HgX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) wird in der mindest erforderlichen Äthanolmenge gelöst und zur entstandenen Lösung setzte man unter ständigem Schütteln das in Alkohol gelöste N-Cetyl- β -picoliniumhalogenid, RY ($\text{Y} \neq \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) hinzu. Das Gemisch wird auf Eis gekühlt; die gebildeten Kristalle werden abgenutscht und bei Raumtemperatur getrocknet. Die Ausbeute (70—80% d. Th.) kann erhöht werden, wenn die Äthanollösung des Überstandes auf dem Wasserbad eingengt wird und nach dem Abkühlen auf Eis ein zweites Mal Kristalle ausfallen. Durch wiederholtes Umkristallisieren wurden die Substanzen bis zu konstantem Fp gereinigt.

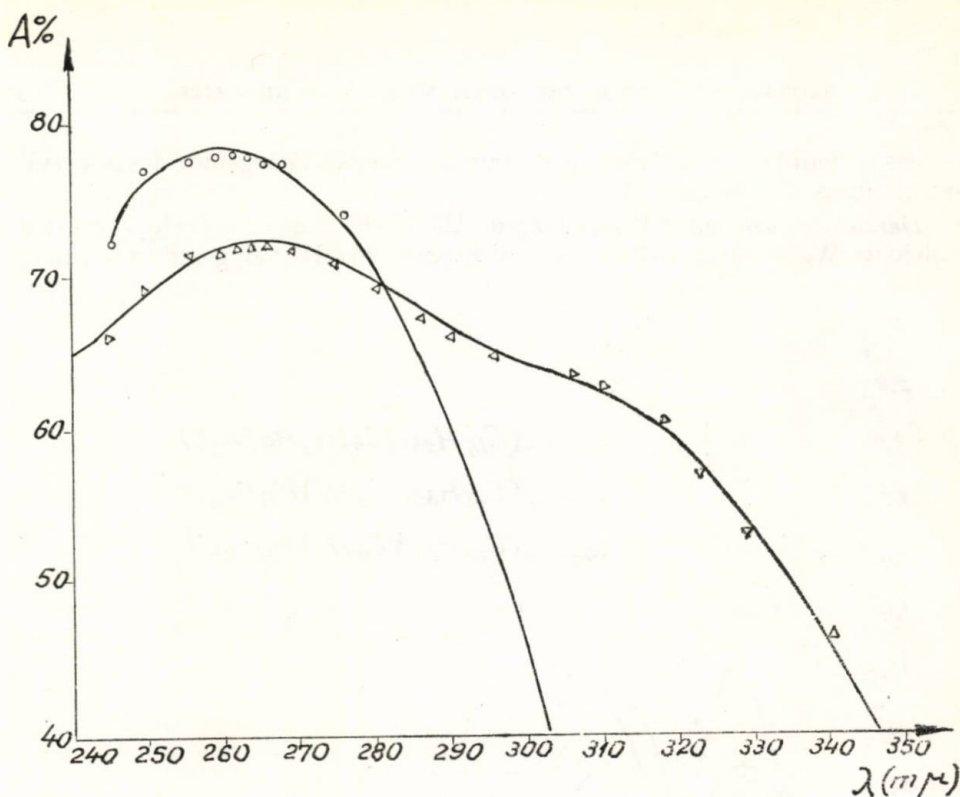
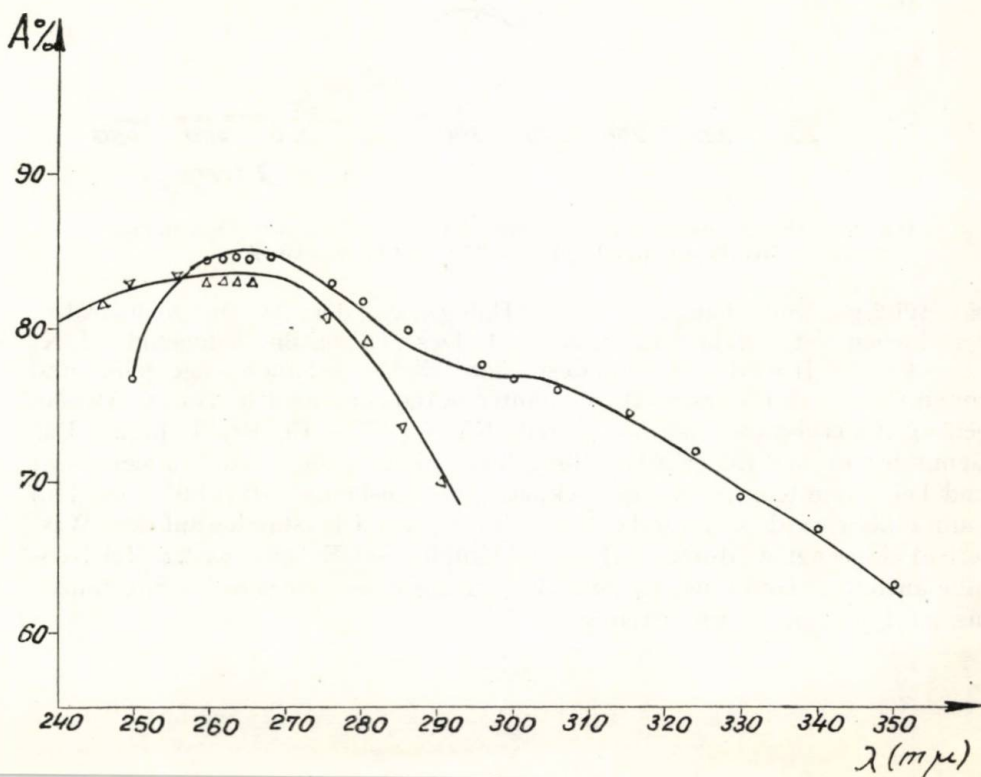


Abb. 7 — Reflexionsspektren im ultravioletten Bereich der Verbindungen $RHgCl_2J$ und $RHgCl_2Br$.



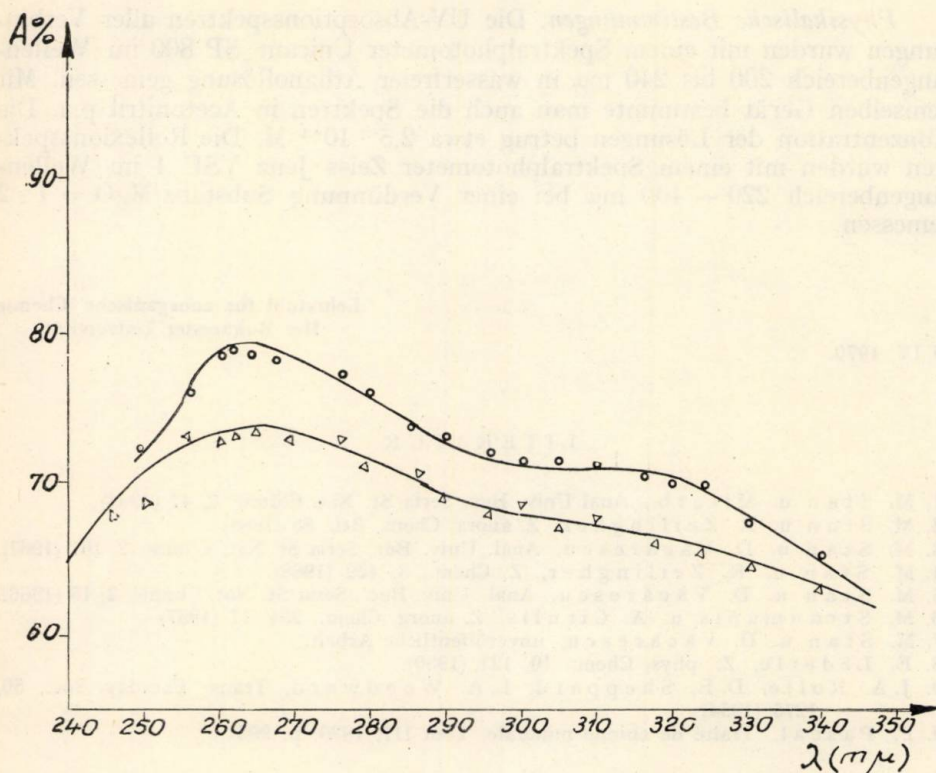


Abb. 9 — Reflexionsspektren im ultravioletten Bereich der Verbindungen RHgJ_2Cl und RHgJ_2Br .

Analysen. Nachdem die Komplexverbindungen mit Jod-Kaliumjodid in Schwefelsäure zersetzt wurden, bestimmte man das Quecksilber durch Ausfällen als $(\text{Cu en}_2)(\text{HgJ}_4)$ (11). Nach der Zersetzung der Substanzen mit 20 proz. NaOH bestimmte man die gesamten Halogene im Filtrat nach Volhard (Anzahl Äquivalente des Halogens, %). Die Analysenergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

TABELLE 3

Analysen ($\text{M} = \text{Hg}$; $\text{X} = \text{Anzahl Äquivalente des Halogens}$)

Verbindung	Farbe ·	gef. (%)		ber. (%)	
		M	X	M	X
$(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NC}_6\text{H}_7)\text{HgCl}_2\text{Br}$	weiß	30,17	0,449	29,96	0,448
$(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NC}_6\text{H}_7)\text{HgCl}_2\text{J}$	weiß	27,93	0,415	27,99	0,418
$(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NC}_6\text{H}_7)\text{HgBr}_2\text{Cl}$	weiß	27,80	0,423	28,00	0,420
$(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NC}_6\text{H}_7)\text{HgBr}_2\text{J}$	blaßgelb	24,75	0,374	24,90	0,372
$(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NC}_6\text{H}_7)\text{HgJ}_2\text{Cl}$	blaßgelb	24,70	0,371	24,79	0,371
$(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NC}_6\text{H}_7)\text{HgJ}_2\text{Br}$	blaßgelb	23,62	0,354	23,52	0,352

Physikalische Bestimmungen. Die UV-Absorptionsspektren aller Verbindungen wurden mit einem Spektralphotometer Unicam SP 800 im Wellenlängenbereich 200 bis 240 m μ in wasserfreier Äthanollösung gemessen. Mit demselben Gerät bestimmte man auch die Spektren in Acetonitril p.a. Die Konzentration der Lösungen betrug etwa $2,5 \cdot 10^{-4}$ M. Die Reflexionsspektren wurden mit einem Spektralphotometer Zeiss Jena VSU 1 im Wellenlängenbereich 220 — 400 m μ bei einer Verdünnung Substanz/MgO = 1 : 2 gemessen.

Lehrstuhl für anorganische Chemie
Der Bukarester Universität.

25 IV 1970.

LITERATUR

1. M. Stan u. Mitarb., Anal Univ. Buc. Seria St. Nat. Chimie, 2, 47 (1964).
2. M. Stan u. R. Zeilingher, Z. anorg. Chem., 340, 86 (1965).
3. M. Stan u. D. Văcărescu, Anal. Univ. Buc. Seria St. Nat. Chimie, 2, 101 (1967).
4. M. Stan u. R. Zeilingher, Z. Chem., 8, 429 (1968).
5. M. Stan u. D. Văcărescu, Anal. Univ. Buc., Seria St. Nat. Chimie, 2, 15 (1968).
6. M. Straumanis u. A. Cirulis, Z. anorg. Chem., 234, 17 (1937).
7. M. Stan u. D. Văcărescu, unveröffentlichte Arbeit.
8. E. Lederle, Z. phys. Chem., 10, 121 (1930).
9. J. A. Rolfe, D. E. Sheppard, L. A. Woodward, Trans. Faraday Soc., 50, 1275 (1954).
10. P. Pascal, Traité de chimie minérale, Tom III, 1933, p. 995.

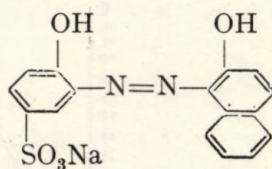
STUDIUL SPECTROFOTOMETRIC AL SISTEMULUI BINAR AL (III) — SOLOCHROM VIOLET RS DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ A ALUMINIULUI

GRIGORE POPA, MARIA PLENICEANU și CROITORU VASILICA

În prezenta lucrare s-a studiat sistemul binar Al (III) — solochrom violet RS (sarea de sodiu a acidului 1-fenol-4-sulfonic-azo-2-hidroxinaftil), utilizând ca metodă de cercetare, spectrofotometria. Astfel, au fost stabilite cele mai bune condiții de formare ale complexului respectiv după care a fost cercetată posibilitatea de determinare spectrofotometrică a aluminiului singur cît și în prezența altor ioni cu proprietăți asemănătoare. De asemenea s-a stabilit compoziția compusului nou format precum și constanta de instabilitate a lui.

Reactivul organic, Solochrom Violet RS, a fost utilizat pînă în prezent la determinarea spectrofotometrică a următoarelor elemente: molibden (1), zirconiu, thoriu (2, 3), crom (4) și galiu (5).

În lucrarea de față se propune ca reactiv de culoare pentru ionul Al(III), solochromul violet RS, care are următoarea formulă:



PARTEA EXPERIMENTALĂ

Reactivi. Soluții apoase de sulfat de aluminiu (E. Merck) și de solochrom, violet RS (Serva).

Pentru realizarea diferitelor pH-uri au fost folosite soluții tampon proas-păt preparate.

Aparate. Absorbția optică a compusului a fost măsurată cu ajutorul unui spectrofotometru Zeiss Jena V.S.U2, iar determinările de pH s-au făcut cu un pH-metru M.V.11 Clamann & Grahnert Dresden.

STUDIUL FACTORILOR CARE INFLUENȚEAZĂ SISTEMUL AL (III) — SOLOCHROM VIOLET RS

Influența timpului. Ionul de Al(III) reacționează cu reactivul Solochrom Violet RS, rezultând un compus de culoare roșie-violetă; reactivul în aceleași condiții de lucru este de culoare galben-brună. Din cercetările efectuate s-a constatat că culcarea compusului se stabilizează după 10 minute de la prepararea probelor, la temperatura camerei. Prin încălzire, culcarea compusului nou format se intensifică și un timp de 5 minute de încălzire pe baie de apă, la temperatura de 100°C , este suficient pentru a stabili formarea complexului, astfel încât extincția rămâne constantă un timp indefinit, așa cum reiese din figura 1.

Influența cantității de reactiv. În figura 2 se arată dependența extincției de concentrația reactivului. Se constată că pentru un cm^3 de soluție de aluminiu $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ sînt necesari 10 cm^3 soluție solochrom violet RS $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

Influența concentrației ionilor de hidrogen (a pH-ului). Pentru a obține valorile de pH corespunzătoare mediului acid sau bazic, s-au adăugat probelor respective, soluții de acid clorhidric diluat, soluție tampon acid acetic-acetat de sodiu și soluție tampon amoniac-clorură de amoniu.

Valorile pH-ului și ale extincției corespunzătoare sînt trecute în figura 3, de unde se constată că începînd de la $\text{pH} = 5,40$ extincția se menține constantă. După $\text{pH} = 6,00$, absorbția se inversează, solochromul avînd un coeficient molar de extincție mai mare decît al compusului cu aluminiu. Pentru toate determinările care urmează s-a folosit o soluție tampon al cărei pH este egal cu 5,60.

Variația extincției în funcție de lungimea de undă. Pentru a cunoaște domeniul spectral la care absorbția optică este maximă s-au trasat curbele



Fig. 1 — Variația extincției cu timpul de încălzire (1 cm^3 sol. $\text{Al (III)} 2 \cdot 10^{-3} \text{ M} + 12 \text{ cm}^3$ sol. $\text{R } 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$)

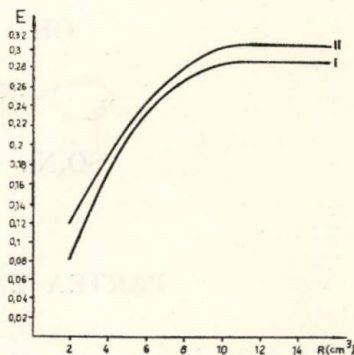


Fig. 2 — Dependența extincției de cantitatea de reactiv
I. pentru $\lambda = 550 \text{ m}\mu$
II. pentru $\lambda = 560 \text{ m}\mu$

de culoare ($E = f(\lambda)$) atât pentru compusul format avînd ca probă martor reactivul, cît și pentru reactiv și compus în raport cu apa ca probă de comparație.

Datele obținute sînt reprezentate în figura 4, din care se observă că maximul de absorbție al compusului este la lungimea de undă $560\text{ m}\mu$, iar al reactivului se situează la lungimi de undă mai mici; din această cauză probele s-au citit la lungimea de undă egală cu $560\text{ m}\mu$.

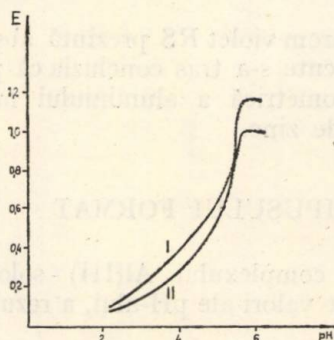


Fig. 3 — Variația extincției cu pH-ul

I. $E = f(\text{pH})$ pentru $\lambda = 550\text{ m}\mu$

II. $E = f(\text{pH})$ pentru $\lambda = 560\text{ m}\mu$

(1 cm^3 sol. Al (III) $2.10^{-3}\text{ M} + 6\text{ cm}^3$ sol. R 3.10^{-3} M)

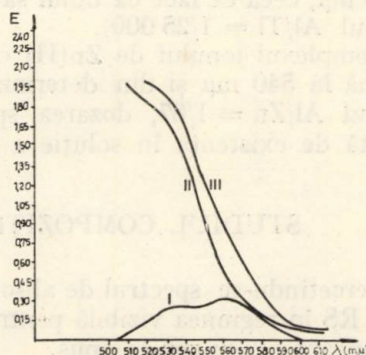


Fig. 4 — Curbele de culoare ale:

I. compusului față de reactiv

II. reactivului față de apă

III. compusului față de apă

(1 cm^3 sol. Al (III) $5.10^{-4}\text{ M} + 6,40\text{ cm}^3$ sol. R 1.10^{-3} M)

DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ A ALUMINIULUI (CU SOLOCHROM VIOLET RS)

Legea Lambert - Beer a fost verificată prin trasarea a două curbe de calibrare. Pentru prima s-au luat cantități variabile din soluția de Al(III) $1 \cdot 10^{-3}\text{ M}$ și 3 cm^3 soluție de solochrom violet RS, de concentrație $3 \cdot 10^{-3}\text{ M}$, iar pentru cea de a doua s-a folosit soluție de Al(III) $5 \cdot 10^{-4}\text{ M}$ și soluție de reactiv $1 \cdot 10^{-3}\text{ M}$ (8 cm^3).

Probele s-au pregătit în balonașe de 25 cm^3 păstrându-se constantă cantitatea de reactiv pentru diverse cantități de Al(III) și s-au adus la semn cu o soluție tampon (acid acetic — acetat de sodiu) cu $\text{pH} = 5,60$. După o încălzire prealabilă de 5 minute în vapori de apă, probele s-au răcit și s-au citit la spectrofotometru în cuve de 1 cm grosime.

Figura 5 indică rezultatele determinărilor care demonstrează că legea Lambert-Beer se verifică pentru limitele de concentrație $0,054 - 1\text{ }\mu\text{g Al(III)/cm}^3$. Coeficientul molar de extincție (ϵ) în acest caz este de 17 000.

În vederea aplicării metodei pe materiale care conțin și alți ioni cu proprietăți asemănătoare (galiu III, indiu III, taliu I și zinc II) a fost examinată influența pe care o prezintă aceștia la determinarea spectrofotometrică a Al(III) cu solochrom violet. Studiul întreprins a condus la următoarele concluzii. Complexul galiului prezintă maximul de absorbție optică la o lungime de undă ($565\text{ m}\mu$) foarte apropiată de cea a complexului cu aluminiu ($560\text{ m}\mu$) Compusul indiu (III)-solochrom violet RS are cea mai mare absorbție optică la lungimea de undă egală cu $550\text{ m}\mu$, așa încît se constată că Al(III) se poate

determina cu o precizie foarte bună în prezența In(III) pînă la raportul $Al/In = 1/34$.

Maximul de absorbție al complexului Tl(I) - solochrom violet RS este mult deplasat față de cel al compusului aluminiului (III) și anume la $\lambda = 480 \text{ m}\mu$, ceea ce face ca taliul să nu interfere (s-au făcut încercări pînă la raportul $Al/Tl = 1/25\,000$).

Complexul ionului de Zn(II) cu solochrom violet RS prezintă absorbție maximă la $540 \text{ m}\mu$ și din determinările făcute s-a tras concluzia că pînă la raportul $Al/Zn = 1/67$, dozarea spectrofotometrică a aluminiului nu este afectată de existența în soluție a ionilor de zinc.

STUDIUL COMPOZIȚIEI COMPUSULUI FORMAT

Cercetîndu-se spectrul de absorbție al complexului Al(III) - solochrom violet RS în regiunea vizibilă pentru diferite valori ale pH-ului, a rezultat că se formează un singur compus.

Pentru stabilirea raportului de combinare al reactanților s-a întrebuițat metoda variațiilor continue a lui Job precum și metoda raportului molar.

Rezultatele obținute prin aplicarea acestor metode sînt concordante și arată că aluminiul formează cu reactivul un complex de compoziția metal/ligand = $1/3$.

În figura 6 sînt reprezentate datele găsite în urma aplicării metodei seriilor de soluții izomolare a lui Job.

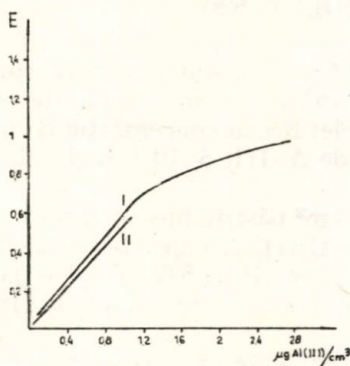


Fig. 5 — Verificarea legii Lambert-Beer

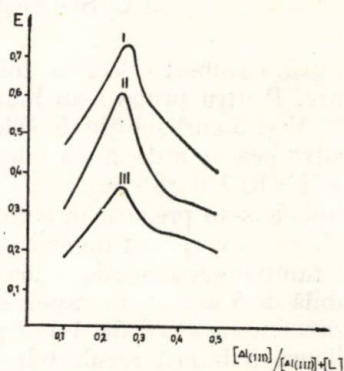


Fig. 6 — Determinarea compoziției complexului prin metoda Job
(pH = 5,60 $\lambda = 560 \text{ m}\mu$)
I. soluții $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
II. soluții $7,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
III. soluții $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

Figura 7 indică datele înregistrate prin folosirea metodei raportului molar pentru 1 cm^3 soluție Al(III) și diferite volume de reactiv de aceeași concentrație, iar în figura 8 s-a menținut constantă cantitatea de reactiv (3 cm^3) și s-a variat cantitatea de Al(III).

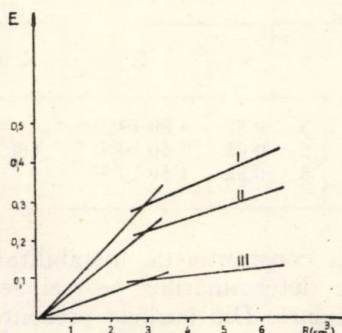


Fig. 7 — Determinarea compoziției complexului prin metoda raportului molar, la pH = 5,60 și $\lambda = 560 \text{ m}\mu$.

- I. Soluții 1.10^{-3} M
- II. Soluții $7.5.10^{-4} \text{ M}$
- III. Soluții 5.10^{-4} M

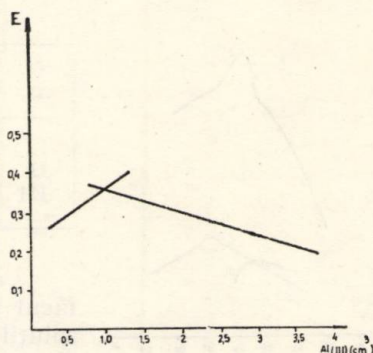
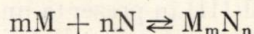


Fig. 8 — Determinarea compoziției complexului prin metoda raportului molar, la pH = 5,60 și $\lambda = 560 \text{ m}\mu$ (soluții 1.10^{-3} M)

DETERMINAREA CONSTANTEI DE INSTABILITATE A COMPLEXULUI AL (III) - SOLOCHROM VIOLET RS

Sensibilitatea bună a metodei ne-a îndreptățit să credem că în reacție ia naștere un compus suficient de stabil. Pentru determinarea constantei de instabilitate a acestuia s-a folosit metoda seriilor de soluții neizomolare a lui Job.

Aplicând legea acțiunii maselor reacției reversibile generale pe baza căreia se formează o combinație complexă:



se găsește pentru constanta de instabilitate expresia:

$$K = \frac{C^{m+n-1} p^{n-1} [(pm + n)x - n]^{m+n}}{[m^{n-1} n^{m-1} (p - 1)^{m+n-1}] [n - (m + n)x]}$$

în care: m și n sînt indicii molari ai reacției generale (în cazul de față $m = 1$ și $n = 3$);

C — concentrația molară a lui M (ionul metalic);

p — raportul concentrațiilor molare ale lui N (ligandul) și M (ionul metalic);

x — fracția molară a ligandului pentru care extincția este maximă.

Pentru complexul $Al(III)$ - solochrom violet RS, expresia devine:

$$K = \frac{C^3 p^2 [(p + 3)x - 3]}{(p - 1)^3 (3 - 4x)}$$

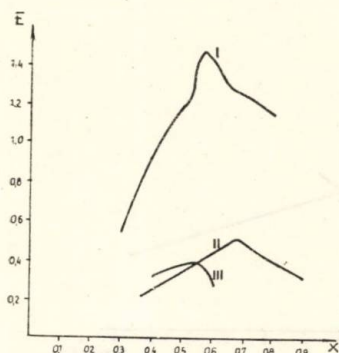


Fig. 9 — Determinarea constantei de instabilitate

- I. sol. Al (III) 1.10^{-3} M — sol. $R 3.10^{-3}$ M
 II. sol. Al (III) 5.10^{-4} M — sol. $R 1.10^{-3}$ M
 III. sol. Al (III) 2.10^{-4} M — sol. $R 1.10^{-3}$ M

TABELUL 1

Nr. crt.	C	p	x	K	K mediu
I	1.10^{-3}	3	0,57	$4,80.10^{-11}$	$3,60.10^{-11}$
II	5.10^{-4}	2	0,68	$4,50.10^{-11}$	
III	2.10^{-4}	5	0,55	$1,50.10^{-11}$	

Calcularea constantei de instabilitate s-a făcut pe baza determinărilor pe trei serii de soluții neizomolare. Din curbele prezentate în figura 9 s-au dedus fracțiile molare în ligand, cu ajutorul cărora s-au calculat constantele de instabilitate care sînt trecute în tabela 1.

Făcîndu-se media celor trei constante de instabilitate s-a obținut $K_{\text{mediu}} = 3,60 \cdot 10^{-11}$, ceea ce denotă o stabilitate relativ bună a compusului.

CONCLUZII

Studiul spectrofotometric efectuat asupra sistemului Al(III) - Solochrom Violet RS a condus la următoarele constatări:

— Al(III) formează cu reactivul amintit un compus care permite determinarea lui spectrofotometrică în condiții de lucru ușor de realizat (nu necesită extracție, determinările se fac în regiunea vizibilă a spectrului ș.a.).

— Sensibilitatea metodei o situează printre metodele bune de dozare ale acestui element.

— Se poate determina Al(III) în prezența unor ioni cu proprietăți asemănătoare, ceea ce conduce la posibilitatea aplicării acestei metode pe materiale mai complexe.

— Valoarea constantei de instabilitate a compusului format este destul de mică, de unde rezultă o stabilitate mare a lui.

Catedra de chimie analitică

13 iunie 1970

BIBLIOGRAFIE

- Korkisch J. și Osman M., Z. Anal. Chem., **171**, 107 (1959)
 Korkisch J. și Osman M., Z. Anal. Chem., **171**, 3471 (1959)
 Korenman I.M., Sheyanova F.R. și Gur'eva Z.M., Khim. Tekhnol. și, 292 (1966)
 Bentley R.D. și Elder J.P., J. Soc. Dyers Colourists, **7**, 332 (1966)
 Croitoru V. și Nicolae G. dat spre publicare la Revista de Chimie

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИЗУЧЕНИЯ СИСТЕМЫ AL (III) СОЛОХРОМ ФИОЛЕТОМ P.C. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ

Краткое содержание

Авторы изучили спектрофотометрическим методом систему (III) — солохром фиолетом P. C. Были найдены самые хорошие условия реакции образования комплексного соединения и пределы концентрации в которых выполняется закон Лемберт-Беера.

Метод представляет хорошо чувствительность, молярный коэффициент экстинкции равен 17.000.

Было определено стoeхиометрическое отношение и константа неустойчивости комплекса в водных растворах.

L'ÉTUDE SPÉCTROPHOTOMÉTRIQUE SUR LE SYSTÈME AL (III) — SOLOCHROME VIOLET RS. LA DÉTERMINATION D'ALUMINIUM

Résumé

Les auteurs ont fait des recherches spectrophotométrique sur le système Al (III) — solochrome violet RS. Ils ont établi les meilleurs conditions dans lesquelles les deux substances réagissent pour former une combinaison complexe colorée et ont déterminé les limits de concentration pour lesquelles est vérifié la loi Lambert — Beer.

La méthode présente une bonne sensibilité, le coeficient molar d'extinction est 17 000.

On a déterminé aussi le rapport stoéchiométrique et la constante d'instabilité de la combinaison qui se forme en solution aqueuse.

MOLECULAR COMBINATION : AROMATIC AMINES — ALIPHATIC ACIDS

A. STRĂTULĂ-CIOBANU and ELIESCU RUXANDRA

Binary systems of the type aromatic amine-aliphatic acid have been studied with a view to establishing the nature of the bond within molecular combinations to be formed. The formic, acetic, propionic and butyric acids with γ -picoline have been used.

The variation in the bond's nature is brought about by the nature of the acid and of the amine under consideration

Studies carried out in some previous works (1), (2), aimed at emphasizing the nature of the bond in molecular combinations which are being formed in those binary systems where the aromatic amine is the pyridine, α -picoline and β -picoline with the fatty acids (C_1 — C_4).

The present paper deals with the results obtained subsequent to the study of the system γ -picoline — fatty acid as well as a result of the comparative study on the behaviour of pyridine and of the other three picolines.

The research is concerned with the molecular volume, volume shrinkage, surface tension, viscosity, index of molecular refraction of the mentioned binary systems.

The representations of the experimental data related to the molecular volume i.e. volume shrinkage (fig. 1) are decreasing in the acids series from the formic acid towards butyric acid. The maximum volume shrinkage occurs in the acid zone because of the dissociation effect favouring the appearance of heteropolar type combinations.

The viscosity determinations (fig. 2) evidence a similar behaviour i.e.: the maximum values of the curves are decreasing from C_1 to C_4 and are especially located in the acid zone, the most marked maxima being those of the system with the formic acid.

The variation in the surface tension (fig. 3) leads to the conclusion that the values of the maxima have the same sense with those of the volume shrinkage and viscosity only the shape of the curve being different.

The heteropolar combinations bring about more pronounced deviations which become apparent by the increase in the surface tension while the homeopolar ones show a slow decrease in the values of the already mentioned property. The viscosity maxima are shifted to the most associated component (3) a fact checked up also in our case.

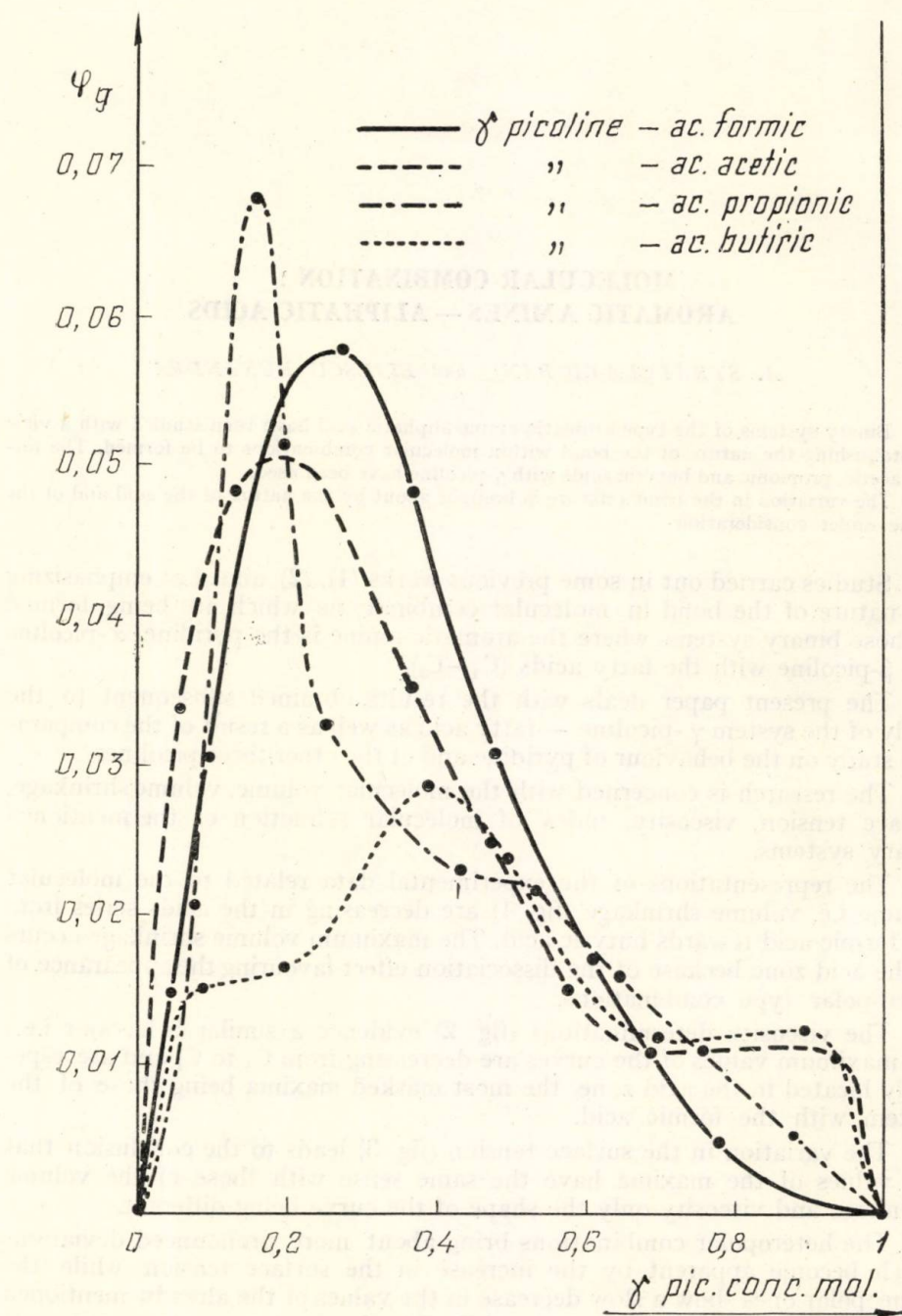


Fig. 1

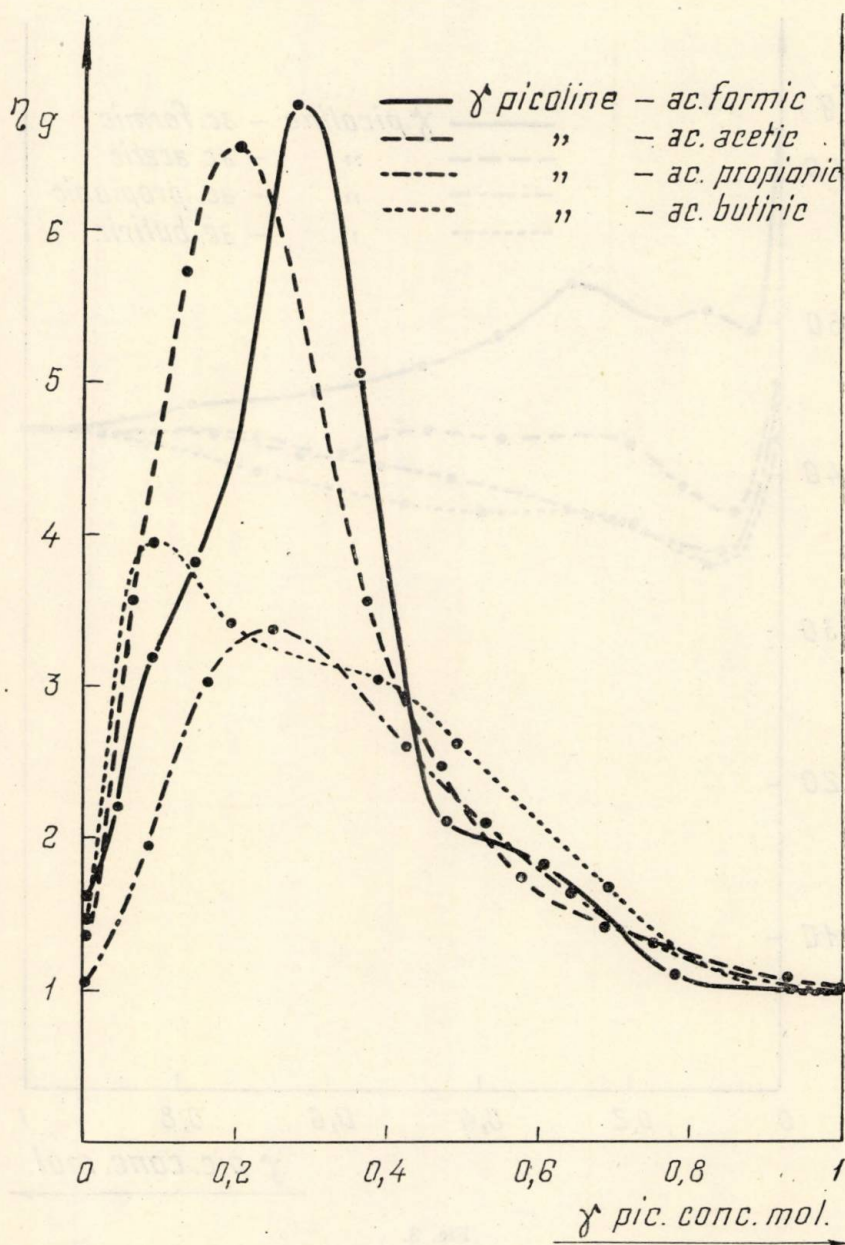


Fig. 2

The deviations of the refractive indices (fig. 4) are decreasing according to the order $C_1 > C_2 > C_3 > C_4$. The representations show that the curves do not decrease monotonously as for the other properties under consideration.

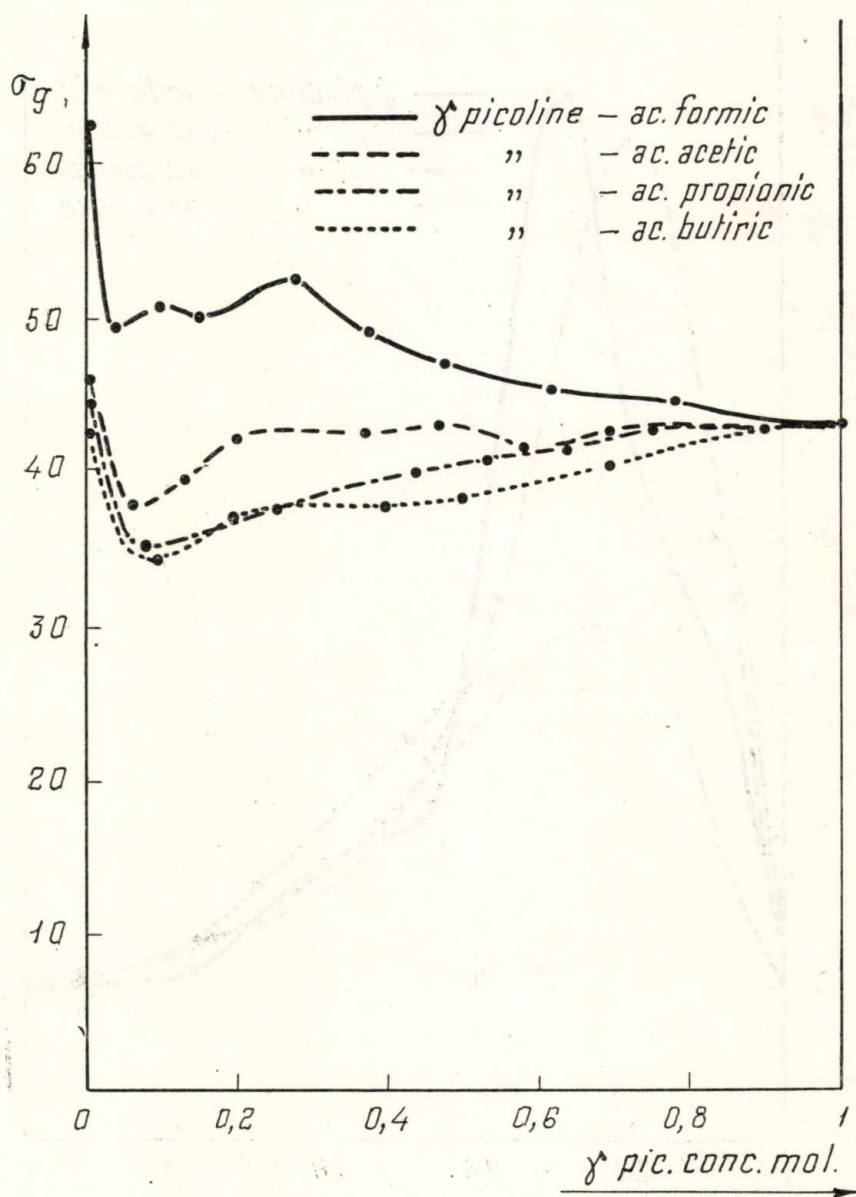


Fig. 3.

It should be also mentioned that the position of the maximum lies approximately at close concentrations, for the four systems under study, which allows, in this case too, to assert the existence of a similar constant ratio acid-amine A_nB , where "n" is equal, at least, with 2.

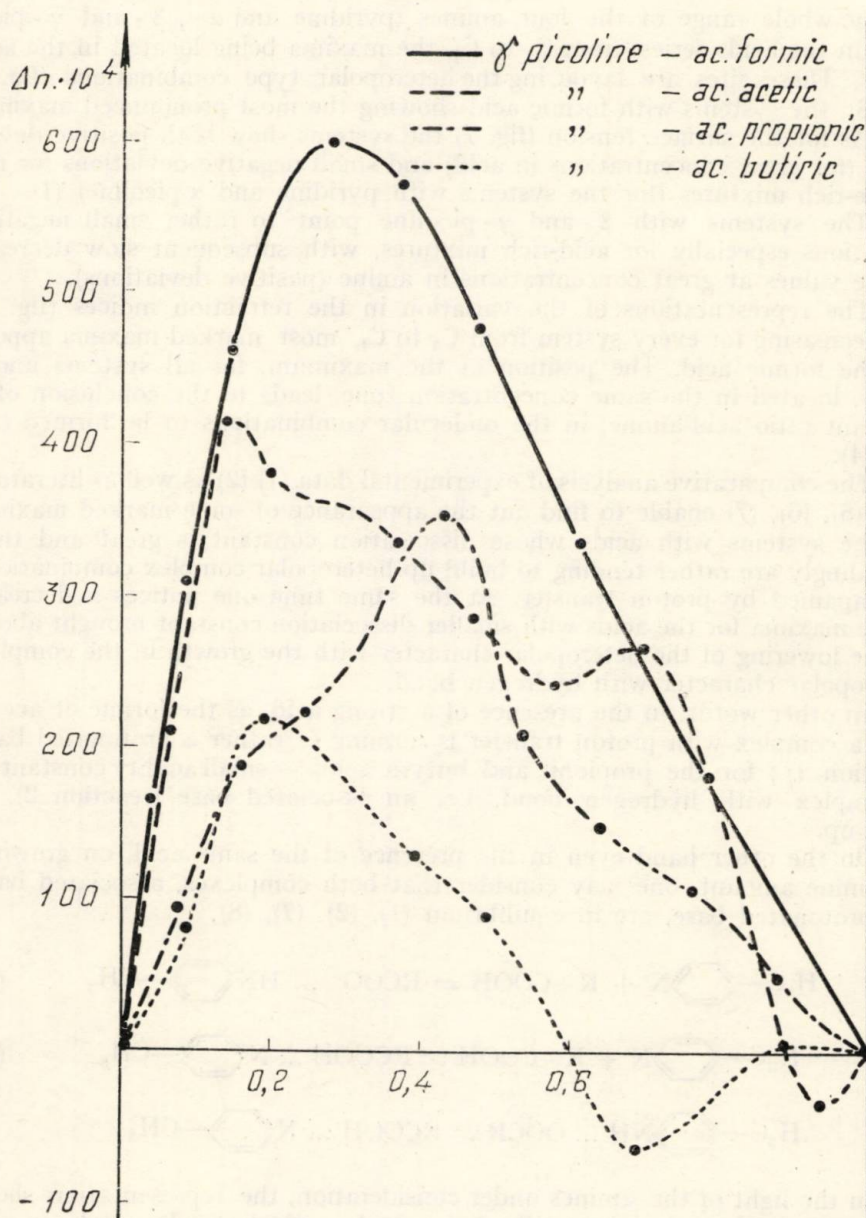


Fig. 4

A comparative investigation of the results of our research on the four types of binary systems leads to the following findings: the molecular volume, respectively the volume shrinkage as well as the viscosity are slowing down

for the whole range of the four amines (pyridine and α -, β - and γ -picoline) in the acids series, from C_1 to C_4 , the maxima being located in the acid zones. These sites are favouring the heteropolar type combinations (fig. 5 and 6), the systems with formic acid showing the most pronounced maxima.

As for the surface tension (fig. 7) the systems show both positive deviations (for great concentrations in acid) and small negative deviations for the amine-rich mixtures (for the systems with pyridine and α -picoline) (1).

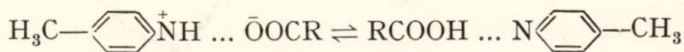
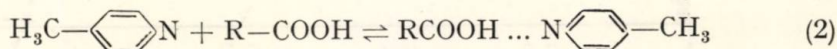
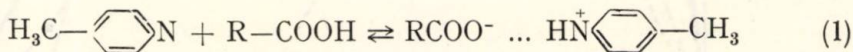
The systems with β - and γ -picoline point to rather small negative deviations especially for acid-rich mixtures, with subsequent slow decrease in the values at great concentrations in amine (positive deviations).

The representations of the variation in the refraction indices (fig. 8) are decreasing for every system from C_1 to C_4 , most marked maxima appear for the formic acid. The position of the maximum, for all systems under study, located in the same concentration zone, leads to the conclusion of a constant ratio acid-amine, in the molecular combinations to be formed (1), (2), (4).

The comparative analysis of experimental data (1) (2) as well as literature data (5), (6), (7) enable to find out the appearance of some marked maxima for the systems with acids whose dissociation constant is great and that accordingly are rather tending to build up heteropolar complex combinations accompanied by proton transfer. At the same time one notices a decrease in the maxima for the acids with smaller dissociation constant brought about by the lowering of the heteropolar character with the growth in the complex homeopolar character with hydrogen bond.

In other words, in the presence of a strong acid, as the formic or acetic acid, a complex with proton transfer is forming or rather a protonated base (reaction 1); for the propionic and butyric acids — small acidity constant — a complex with hydrogen bond, i.e. an associated base (reaction 2), is built up.

On the other hand even in the presence of the same acid, on growing the amine amount, one may consider that both complexes, associated base and protonated base, are in equilibrium (1), (2), (7), (8),



In the light of the amines under consideration, the representation show an increase in the values especially for α - and γ -picoline (close values) and a different behaviour of pyridine and β -picoline (pyridine with formic acid shows greater values) (1), (2).

Experimental data confirm the fact that inductive influences exerted by the CH_3 group in α , β and γ position, in the pyridine nucleus show up in the magnitude of the deviations of the properties to be studied. The greatest

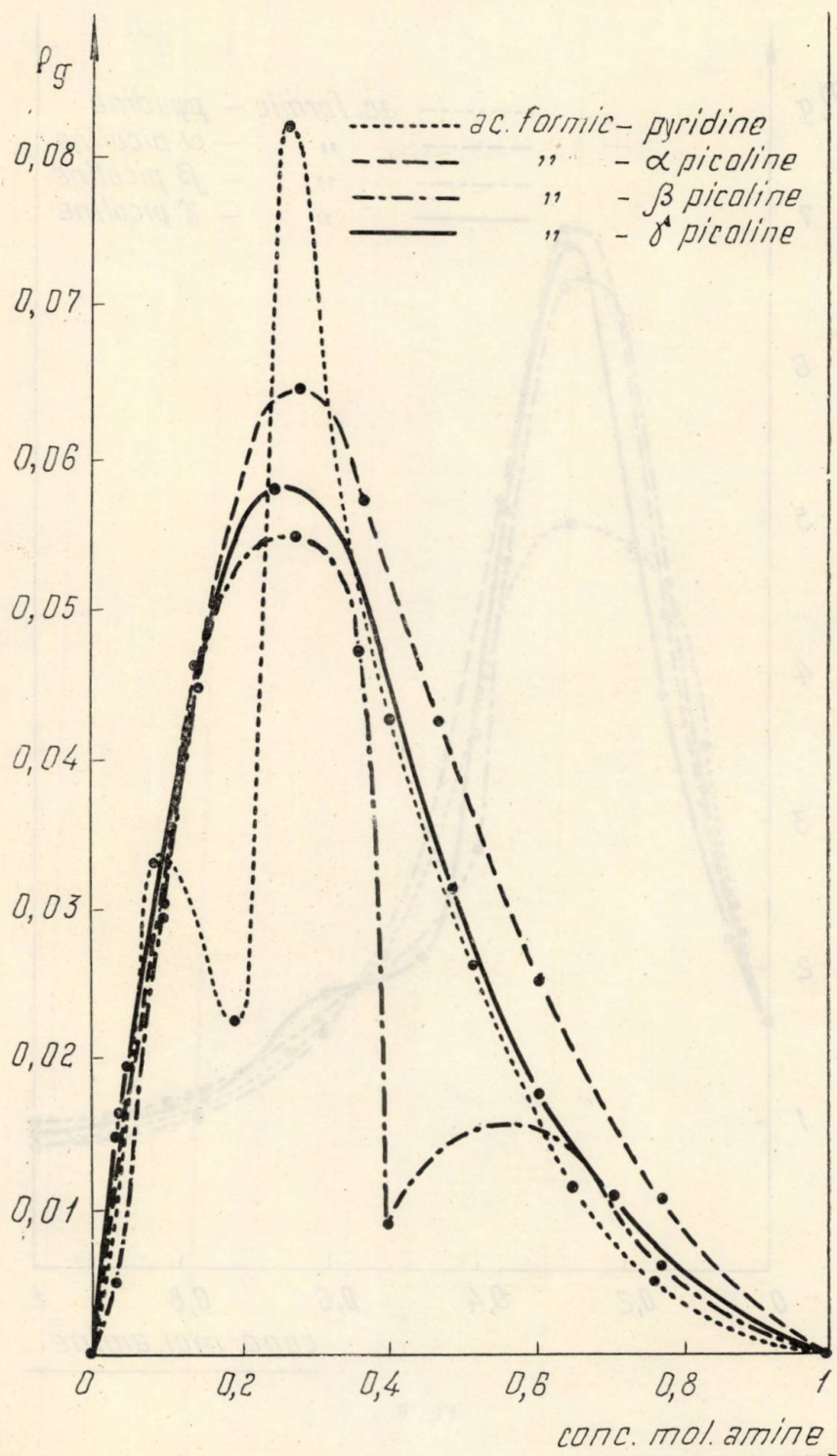


Fig. 5

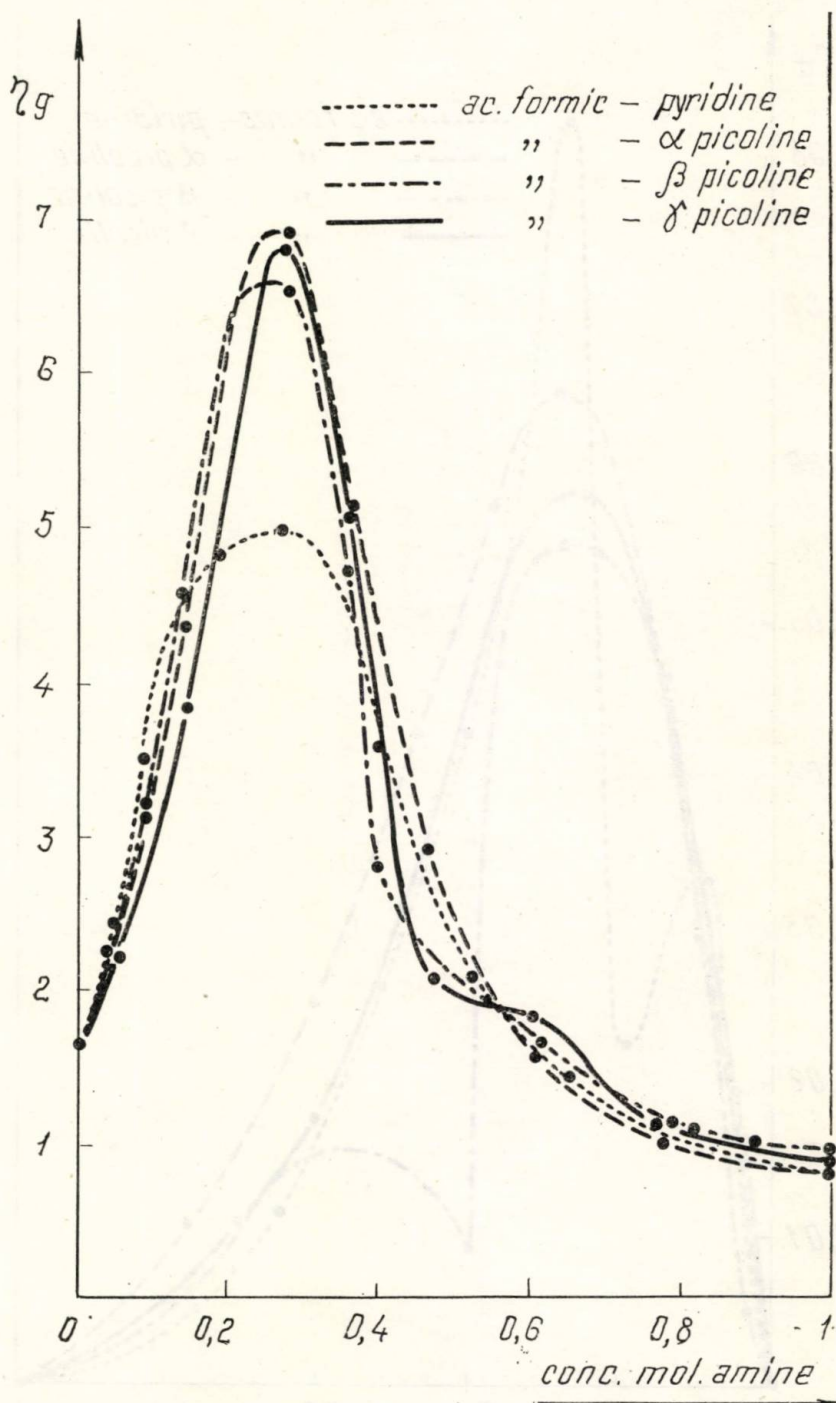


Fig. 6

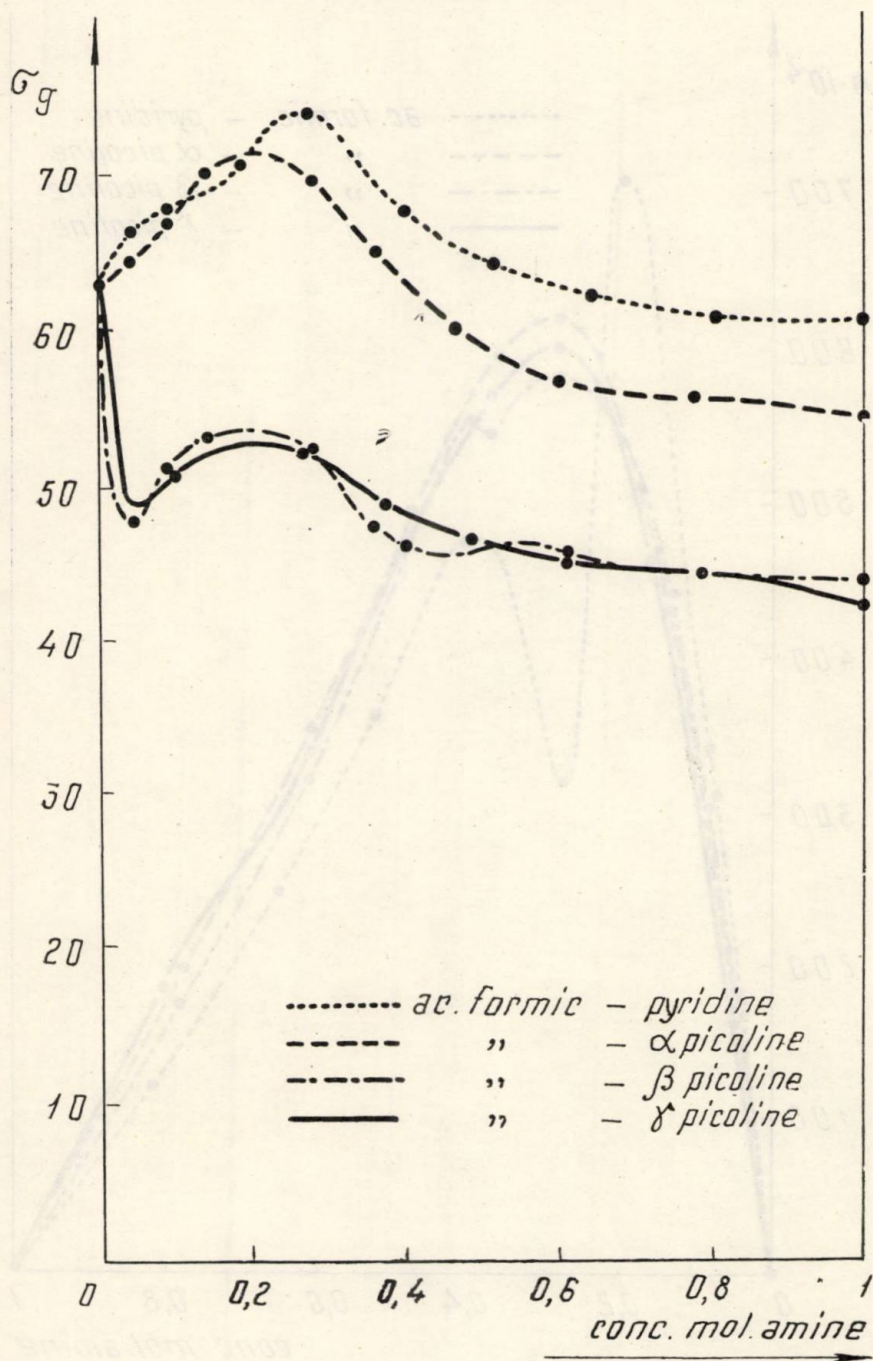


Fig. 7

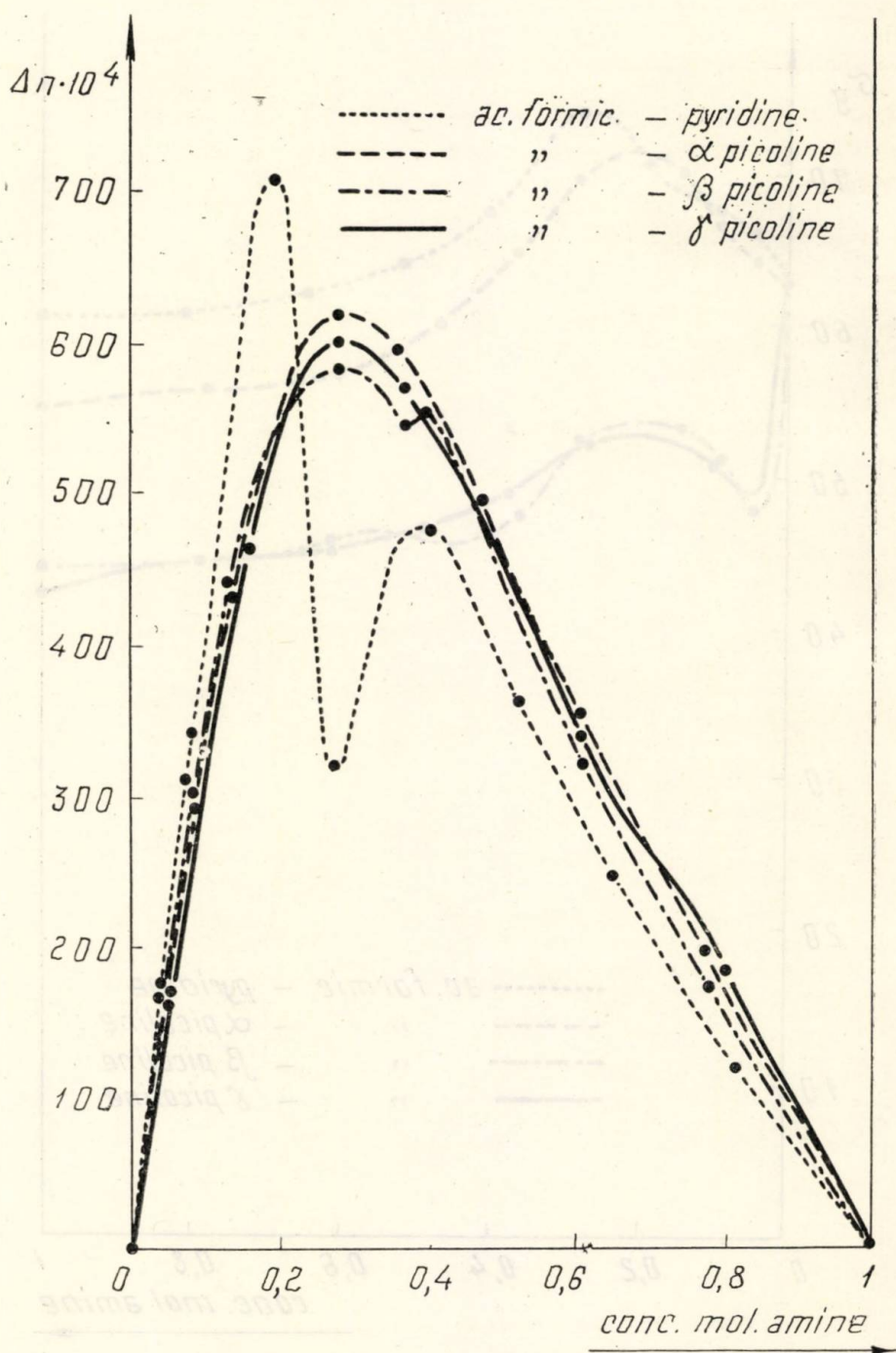


Fig. 8

influences are found for α - and γ -picoline because the CH_3 group in these positions determines the development of the basic character of the amine.

For β -picoline the CH_3 group is less favourably located so that it cannot determine the increase in the basicity.

The growth of the basic character for amines as well as the existence of a pronounced acid character is favouring the formation of some combinations of the type protonated base (formic acid-pyridine, formic acid- α -picoline and formic acid- γ -picoline). The lowering in the basic character as well as in the acid character supports the combinations of the type associated base.

In conclusion our methods, also used by several other research workers (9—12) lay emphasis on the fact that between aromatic amines and aliphatic acids, one notices the formation of molecular combinations of the type A_nB , combinations of the type associated base, protonated base, with respect to the nature of the acid and of the amine under consideration.

Faculty of Chemistry
Chair of Organic Chemistry

February 18, 1970

BIBLIOGRAPHY

- A. Strătuță-Angelescu and A. Strutenschi, *An. Univ. Buc., Seria St. Nat.-chimie*, **17** (1), 73 (1968)
A. Strătuță-Angelescu and R. Eliescu, *An Univ. Buc.-chimie*, **18** (1), 123 (1969)
E. Angelescu and C. Eustațiu, *Zeit. Phys. Chem., (A)*, **177**, 263 (1936)
N.A. Pushin and P.G. Matavulj, *Zeit Phys. Chem., (A)*, **161**, 341 (1932)
Annamaria Marinangeli, *Ann. di Chim.*, **56** (6), 798 (1966)
Annamaria Marinangeli and Rosa Simoni, *Ann. di Chim.*, **57** (6), 770 (1967)
J. Nasielski and E. Van der Donckt, *Spectrochimica Acta*, **19**, (12), 1989 (1963)
E. Angelescu, *Analele Rom. Sov.*, **1**, 5, (1966)
J. A. Shika, *Zhur. obshchei Khim.*, **27**, 848 (1957)
N.K. Isvetkova, *Zhur. obshchei Khim.*, **28**, 868 (1958)
A. S. Naumova, *Zhur obshchei Khim.*, **31** 3501 (1961)
I.M. Bokhovkin, *Zhur obshchei Khim.*, **27**, 856 (1957)

STUDY ON THE OXIDATION OF ANILINE WITH SODIUM CHLORITE

FRANCISC M. ALBERT, AURELIA MEGHEA and CLAUDIA PANAIT

The oxidation of aniline with solution of sodium chlorite for various pH values and solvents has been spectrophotometrically studied. The sodium chlorite oxidizes aniline only as ammonium salt (chlorhydrate, acetate a.s.o.). At a high pH, in water, (in the absence of hydrochloric acid) with concentrated chlorite solutions, the oxidation occurs according to a first order kinetics as against aniline ($K_{\text{mean}} 1.9 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$). The mechanism of the oxidation reaction grows into a more complicated one in acid medium. Irrespective of solvent, the reaction occurs stepwise each stage corresponding to a first order kinetics, with rate constants of the same order of magnitude.

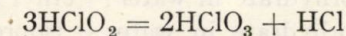
As a sequel to our research on the use of sodium chlorite as oxidizing agent of aromatic amines — spectrophotometric or volumetric dosage (1—3) — we aimed at studying the mechanism of this oxidation reaction. To this purpose we have dealt in one of our previous papers (4) with paramagnetic compounds occurring in the system of aromatic amines — sodium chlorite by ESR. The reaction which runs visibly through several stages, some of them perhaps more rapid, resulting in some unstable compounds which actually do not exert any influence on the reaction rate, and other slower stages accompanied by the formation of coloured, more stable compounds.

We consequently aimed at following up the study started with kinetic data, by attempting to establish the optimum appearance condition of various stages with respect to concentration, pH, solvent, catalysts.

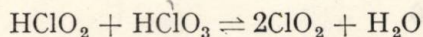
The numerous investigations carried out so far on the use of sodium chlorite as oxidizing agent both with organic and inorganic compounds led to the following remarks:

— Aqueous chlorite solutions show a great stability in alkaline medium. At pH 9 they decompose only on heating beyond 100° for about 7 h (5).

— On pH lowering, starting with neutral and slightly acid medium, the chlorite visibly decomposes



— In acid medium the decomposition is strong and the following reaction occurred:



Since the oxidation products of chlorite are pH dependent, the oxidizing agent will be ClO_2 , ClO_2^- or ClO_3^- .

The chlorine dioxide enjoys maximum stability in acid medium and decreases with the pH increase.

However, kinetic studies have proved that the oxidation of aliphatic amines with ClO_2 occurs only at $\text{pH} \geq 7$ (6). Since the stability of the ClO_2^- ion is maximum in alkaline medium and decreases with the increase in the pH of the medium, at a low pH the prevailing oxidizing agent will be ClO_2^- because under the circumstances the ClO_3^- ion has a slow oxidizing action (7). Therefore in a pH ranging from 4–6 (the conditions of most of our determinations) values which stand for the reversibility stage of the redox reaction $\text{ClO}_2 \rightleftharpoons \text{ClO}_2^-$, the main oxidizing agent is likely to be the ClO_2^- ion.

It is well known the great variety of oxidizing products of aromatic amines with respect to the nature of the amine and of the oxidant, to the concentration of reactants, pH of the medium, catalysts, since the oxidation mechanism is but poorly known (8, 9).

We have been consequently concerned with the systematic study of oxidation mechanism of aromatic amines with sodium chlorite by means of visible absorption spectroscopy. At the same time we have attempted to stabilize the reaction in some stages in order to enable the identification of intermediates.

The present paper deals kinetically with the oxidation of aniline with sodium chlorite, and establishes the optimum pH and concentration conditions with a view of noticing the first coloured stage.

EXPERIMENTAL DATA

The variation of absorbance in time (each other minute, for 3–4 h). has been followed up as a function of:

1. — solvent, by analyzing the following systems
 - a) aniline chlorhydrate in water — fig. 1
 - b) aniline chlorhydrate in water — methyl alcohol in various ratios — fig. 2
 - c) aniline chlorhydrate in water — methyl alcohol — hydrochloric acid — figure 3
 - d) aniline chlorhydrate in water — ethyl alcohol — fig. 3
 - e) aniline chlorhydrate in water — isopropylalcohol — fig. 2
 - f) aniline acetate in water — acetic acid — fig. 4
2. — concentration in aniline chlorhydrate — fig. 5
3. — pH — fig. 6

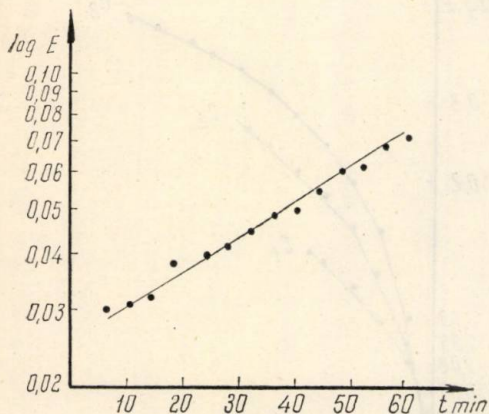


Fig. 1 — Variation of absorbance in time for the system: 2 ml An. $\text{HCl } 10^{-2} \text{ M} + 2 \text{ ml NaClO}_2$ 20% in water, at $\lambda = 496 \text{ m}\mu$

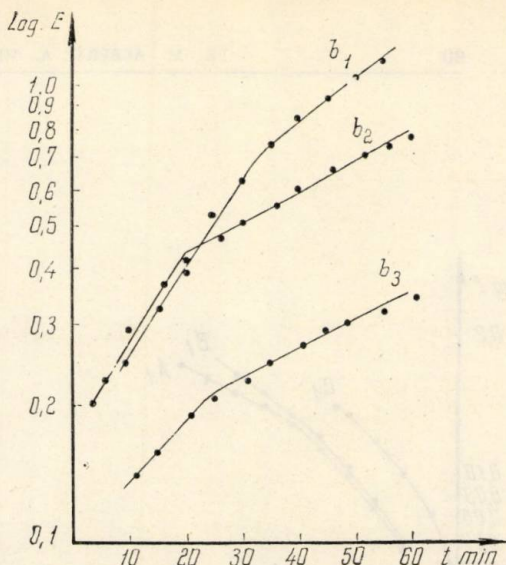


Fig. 2 — Variation of absorbance in time function of the solvent at $\lambda = 496 \text{ m}\mu$

b_1 : 4 ml An. $\text{HCl } 10^{-1} \text{ M} + 4 \text{ ml NaClO}_2$ 10% + 2 ml CH_3OH
 b_2 : 4 ml An. $\text{HCl } 10^{-1} \text{ M} + 4 \text{ ml NaClO}_2$ $10^{-1} \text{ M} + 2 \text{ ml CH}_3\text{OH}$
 b_3 : 1 ml An. $\text{HCl } 10^{-1} \text{ M} + 1 \text{ ml NaClO}_2$ $10^{-1} \text{ M} + 8 \text{ ml CH}_3\text{OH}$
 e : 2 ml An. $\text{HCl } 10^{-1} \text{ M} + 0.5 \text{ ml NaClO}_2$ $5 \cdot 10^{-1} \text{ M} + 2.5 \text{ ml H}_2\text{O} + 5 \text{ ml isopropyl alcohol}$.

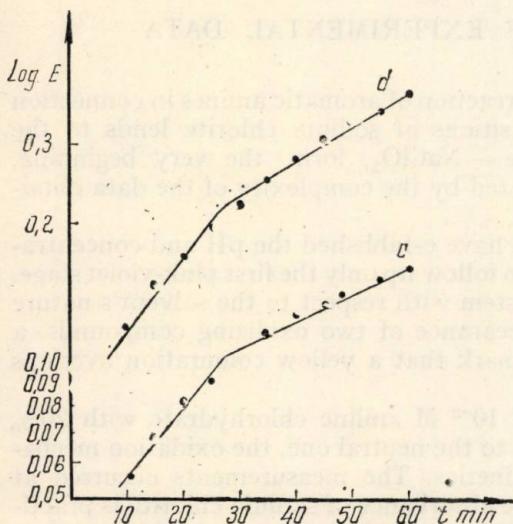


Fig. 3 — Variation of absorbance in time function of solvent at $\lambda = 496 \text{ m}\mu$

c : 1 ml An. $\text{HCl } 10^{-1} \text{ M} + 1 \text{ ml NaClO}_2$ $10^{-1} \text{ M} + 8 \text{ ml CH}_3\text{OH} + 0.1 \text{ ml HCl}$
 d : 2 ml An. $\text{HCl } 10^{-1} \text{ M} + 2 \text{ ml NaClO}_2$ $10^{-1} \text{ M} + 6 \text{ ml C}_2\text{H}_5\text{OH}$

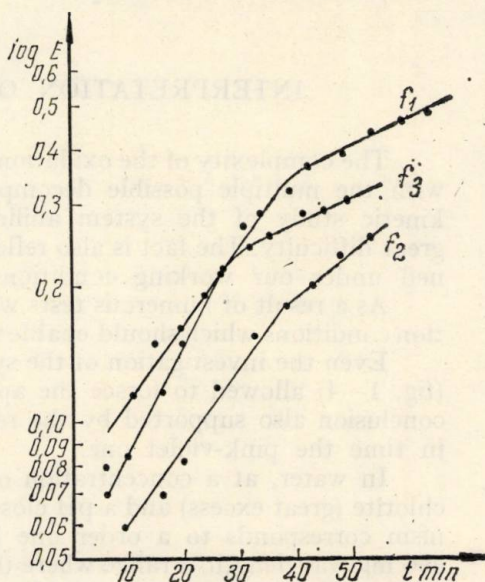


Fig. 4 — Absorbance variation of aniline acetate in time at $\lambda = 496 \text{ m}\mu$

f_1 : 5 ml aniline acetate $10^{-1} + 5 \text{ ml NaClO}_2$ $10^{-1} \text{ M} + 1 \text{ ml CH}_3\text{COOH } 10^{-1} \text{ M}$
 f_2 : 2.5 ml aniline acetate $10^{-1} \text{ M} + 7.5 \text{ ml NaClO}_2$ $10^{-1} \text{ M} + 1 \text{ ml CH}_3\text{COOH } 10^{-1} \text{ M}$
 f_3 : 7.5 ml aniline acetate $10^{-1} \text{ M} + 2.5 \text{ ml NaClO}_2$ $10^{-1} \text{ M} + 1 \text{ ml CH}_3\text{COOH } 10^{-1} \text{ M}$

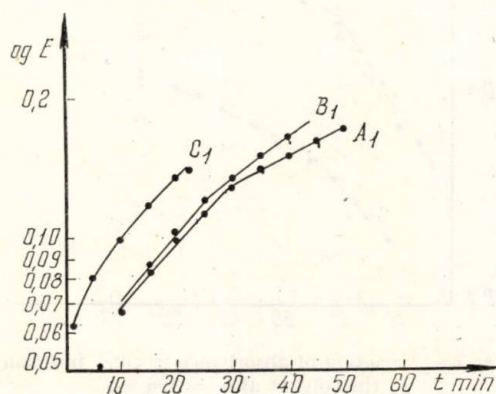


Fig. 5—Absorbance variation in time function of the aniline concentration in water at $\lambda=496 \text{ m}\mu$.
 A_1 : 0.1 ml An · HCl 10^{-1} M + 1 ml $\text{NaClO}_2 \cdot 10^{-1}$
 M + 0.1 ml HCl 1 M + 8.8 ml H_2O
 B_1 : 0.2 ml An · HCl 10^{-1} M + 1 ml $\text{NaClO}_2 \cdot 10^{-1}$
 M + 0.1 ml HCl 1 M + 8.7 ml H_2O
 C_1 : 0.3 ml An · HCl 10^{-1} M + 1 ml $\text{NaClO}_2 \cdot 10^{-1}$
 M + 0.1 ml HCl 1 M + 8.6 ml H_2O

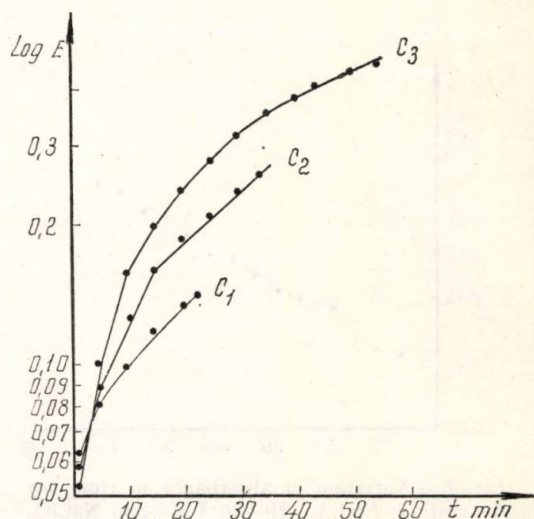


Fig. 6—Absorbance variation, in time, function of pH at $\lambda = 496 \text{ m}\mu$.
 C_1 : 0.3 ml An · HCl 10^{-1} M + 1 ml $\text{NaClO}_2 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ +
0.1 ml HCl 1 M + 8.6 ml H_2O
 C_2 : 0.3 ml An · HCl 10^{-1} M + 1 ml $\text{NaClO}_2 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ +
0.15 ml HCl 1 M + 8.55 ml H_2O
 C_3 : 0.3 ml An · HCl 10^{-1} M + 1 ml $\text{NaClO}_2 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ +
0.2 ml HCl 1 M + 8.55 ml H_2O

INTERPRETATION OF EXPERIMENTAL DATA

The complexity of the oxidation reaction of aromatic amines in connection with the multiple possible decompositions of sodium chlorite leads to the kinetic study of the system aniline — NaClO_2 , from the very beginning, great difficulty. The fact is also reflected by the complexity of the data obtained under our working conditions.

As a result of numerous tests we have established the pH and concentration conditions which should enable to follow up only the first pink-violet stage.

Even the investigation of the system with respect to the solvent's nature (fig. 1—4) allowed to foresee the appearance of two oxidizing compounds, a conclusion also supported by the remark that a yellow colouration overlaps in time the pink-violet one.

In water, at a concentration of 10^{-3} M aniline chlorhydrate with 20% chlorite (great excess) and a pH close to the neutral one, the oxidation mechanism corresponds to a order one kinetics. The measurements occurred at 496 $\text{m}\mu$ wavelength, a range where the absorbance of sodium chlorite is practically negligible (the maximum absorbance of chlorite being at 355 $\text{m}\mu$).

The solution is, under the circumstances, yellow and grows more intense with time, without being altered. The rate constant calculated according to

a first order kinetics i.e. $K_{\text{mean}} = 1.9 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$, corresponds to a pseudo-monomolecular reaction.

According to literature and to our remarks, correlated to previous conclusions (4) the oxidizing agent is, apparently, under these conditions, the chlorine dioxide.

In aqueous solutions, acidulated with hydrochloric or acetic acid, if we start either from chlorhydrate (fig. 5, 6) or from the aniline acetate (fig. 4) or in the presence of slightly acid solvents (alcohols) (fig. 2, 3), the reaction mechanism grows more complicated. This can be noticed also with the naked eye. After a while (25–30') the initial pink-violet colour turns to pink-yellow, yellow-red and then to brown.

The examination of the shape of diagrams, which render the variation of the absorbance logarithm function of time for several concentrations and in various solvents, enables to consider as very likely the appearance of two oxidation stages. The respective diagrams may be regarded as a result of the intersecting of two stages with different slopes. This fact points to two oxidation reactions with the same kinetics and with similar rate constants ($K_{\text{mean}} = 1 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$).

The same conclusion is also supported by the shift of the absorption maximum towards greater wavelengths with the concomitant increase in concentration and the decrease in pH.

Under the conditions of a reaction medium kept in the pH range from 4–6, the oxidation is likely to occur by means of the ClO_2^- ion.

The elucidation of the oxidizing action of chlorite is further attempted in a comparative study of the oxidation of aniline with ClO_2 and NaClO_2 .

Polytechnic Institute of Bucharest
Faculty of Industrial Chemistry
Bucarest University
Faculty of Chemistry

REFERENCES

1. Gr. Popa, F. M. Albert and E. Rădulescu Grigore, *Z. analyt. Chem.*, **193**, 324 (1963); *Anal. Univ. Bucharest* (Ser. St. Nat-Chemie) **42** 73 (1963); *Z. analyt. Chemie.*, **207**, 346 (1965); *Rev. Roum. Chim.*, **11**, 1449 (1966)
2. Gr. Popa, F. M. Albert, and E. Grigore, *Z. analyt. Chem.* **199**, 210 (1964)
3. F. M. Albert, V. Cimpu, M. Văleanu and E. Rădulescu Jercan, *Rev. Roum. Chim.* **11**, 1443 (1966)
4. F. M. Albert and A. Meghea, *Rev. Roum. Chim.*, **15** (1970)
5. J. E. Flis, *Zhur. Priklad. Khim.* **29**, 633 (1956)
6. D. N. Rosenblat et al *J. Org. Chem.*, **28** (10) 2790 (1963)
7. E. A. Kanevski and L. A. Fedorova, *Radiokimia*, **3**, 339 (1961)
8. R. De Surville, M. Jozefowicz and R. Buvet, *Ann. Chim.* **2** (3), 149 (1967)
9. N. V. Sidgwick „The Organic Chemistry of Nitrogen“ 3 rd ed. Oxford Univ. Press 1966, p. 150

ADDITION COMPOUNDS OF THE TRITOLYLPHOSPHINE SULPHIDE WITH MERCURY (II) AND COPPER (I) HALOGENIDES

MARIA NEGOIU and P. SPACU

The paper shows the preparation and characterization of the addition compounds $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PSHgCl}_2$, $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PSHgBr}_2$, $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PSHgI}_2$, $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PSCuCl}$, $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PS CuBr}$ of the type 1 : 1. The UV, IR and visible absorption spectra are determined. The donor properties of the tritolalposphine are discussed.

The donor properties of triphenylphosphine sulphide and triphenylphosphine selenide have been first studied by Bannister and Cotton (1) who prepared the polymer adducts $(\text{Ph}_3\text{PS})_2\text{PdCl}_2$, $(\text{Ph}_3\text{PSe})_2\text{PdCl}_2$ and $(\text{Ph}_3\text{PSe})_2\text{SnCl}_4$ of the type 2 : 1.

Later on Dalziel, Holding and Watts (2) have obtained stable adducts of the type 1 : 1, starting from mercury (II) and copper (I) halogenide, and Keen (3) has prepared the compounds $(\text{Ph}_3\text{PS})\text{AuCl}$ and $(\text{Ph}_3\text{PS})\text{AuCl}_3$ and proved that they are monomers in benzene solution.

Meek and Nicpon (4) using trimethylphosphine sulphide were led to the formation of the adducts of type 2 : 1 $(\text{Me}_3\text{PS})_2\text{HgCl}_2$, $(\text{Me}_3\text{PS})_2\text{ZnI}_2$ and $(\text{Me}_3\text{PS})_2\text{CdI}_2$ whose conductivity measurements in acetonitrile have evidenced that they are nonelectrolytes. The same authors have shown that the copper (I) salts are forming white crystalline complexes with trimethylphosphine sulphide.

Based on the analogy of the donor properties of triphenylphosphine sulphide and tritolylphosphine sulphide, the present paper has been concerned with the preparation of five new compounds starting from mercury (II) and copper (I) halogenide with tritolylphosphine sulphide: $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PSHgCl}_2$, $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PSHgBr}_2$, $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PSHgI}_2$, $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PSCuCl}$, $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{PS CuBr}$.

RESULTS AND DISCUSSION

The donor properties of tritolylphosphine sulphide may be compared to those of the triphenylphosphine oxide known, by the literature, with σ -donor properties in the compounds formed with many a salt of the metals 5—10) and of the carbonyls (5, 11, 12).

On studying the IR spectra of the triphenylphosphine oxide and sulphide, Jensen (13) has shown that these compounds have a structure likely to be compared to the phosphorus atoms in distorted tetrahedral coordination. The speciality literature has exhaustively dealt with the multiple P-O bond in the triphenylphosphine oxide and found it to be due to the $2p\pi - 3d\pi$ (14) interaction. A multiple bond is also assumed by us in the tritolyphosphine sulphide, since the vibration frequencies P-O and P-S of the compounds listed in table 1, clearly provide for similar multiple P-S bonds.

TABLE 1

O—P and S—P stretching frequencies (cm^{-1})

O = P(calc) 1 185 ⁽¹⁴⁾	OPCl ₃ 1 290 ⁽¹⁵⁾	OPPh ₃ 1 195 ⁽¹⁴⁾	OPTol ₃ 1 193	OPMe ₃ 1 170 ⁽¹⁶⁾	O-P (calc) · 764
S = P 675 ⁽¹⁷⁾	SPCl ₃ 750 ⁽¹⁷⁾	SPPH ₃ 640 ⁽²⁾	SPTol ₃ 635	SPMe ₃ 570 ⁽¹⁸⁾	S-P (calc) 480

The trend to loosen the strength of the $p\pi - d\pi$ bond with the decrease in the electronegativity from oxygen to sulphur will be balanced by a more efficient $3p\pi - 3d\pi$ covering. The changes in the multiple bond due to the electron-acceptor influence of the phenyl > methyl > chloride (18) are found to be in the same ratio both in the oxide and sulphide compounds. The most important conclusion to be drawn is that the donor properties of both ligands may be compared and differences which might occur are due to the π bond between the "d" occupied orbitals of the type "b" metals and the available "d" orbitals in sulphide, but not in oxide.

The maxima of the IR absorption bands of the adducts of mercury (II) and copper (I) halogenides with the tritolyphosphine sulphide are given in table 2.

The absorption bands noticed below 1200 cm^{-1} are due to some ring vibrations of the benzene nucleus and to some C-H bending vibrations. According to Jensen (13) the band at 517 cm^{-1} is assigned to the asymmetric C-P vibration, found in every compound. The symmetric frequency band of the same bond is found at about 430 cm^{-1} .

In accordance with the same author the band characteristic of the bending P-S frequency at 639 cm^{-1} is somewhat shifted in all compounds. The absorption bands noticed at frequencies beyond 1400 cm^{-1} are due to some vibration frequencies of C-C valency.

On comparing the vibration frequencies of the tritolyphosphine sulphide to those assumed in the compound under formation, one notices a slight change pointing to the fact that the phosphorus electronegativity and therefore the $3p\pi - 3d\pi$ interaction, present in the P-S bond, is not significantly altered subsequently to the donor activity. Based on these considerations and the fact that the adducts, especially those with copper (I) halogenides, are unstable in solution, we conclude that there is no noticeable contribution of the π bond to the donor properties of the tritolyphosphine sulphide with

TABLE 2

I. R. spectra of the compounds of Hg (II) and Cu (I) halogenides with tritolylphosphine sulphide

Assignment	Tol ₃ PS	— HgCl ₂	— HgBr ₂	— HgI ₂	— CuCl	— CuBr
C-P sym	435	443	443	443	445	445
C-P asym	517	517	517	516	517	517
Phenyl·	575	575	570	570	577	578
P-S (stretch)	639	633	633	632	636	636
	653	653	655	655	654	654
					670	672
Phenyl·	690	690	690	690	690	690
	710	710	710	710	710	710
	814	808	813	812	814	814
	1 024	1 024	1 022	1 023	1 024	1 024
	1 110	1 110	1 111	1 110	1 110	1 110
	1 193	1 193	1 193	1 192	1 193	1 193
	1 314	1 314	1 313	1 312	1 313	1 312
	1 400	1 405	1 404	1 403	1 403	1 402
	1 450	1 450	1 450	1 450	1 450	1 450
	1 500	1 505	1 503	1 502	1 500	1 500
	1 604	1 605	1 604	1 604	1 604	1 604

mercury (II) and copper (I) halogenides. Any difference in the donor properties of the tritolylphosphine oxide and tritolylphosphine sulphide might be due to the varied polarizability of the donor atom.

To enable a thorough insight into the prepared compounds we have determined also the reflexion spectra in solid powder for the UV and visible range. The respective data are shown in figures 1—6.

The shape of the absorption curves confirms the fact that the valence of the central metallic ion is 1 for copper and 2 for mercury i.e. a d^{10} configuration for both ions, a configuration which is not provided with visible absorption bands by the theory of the crystalline field.

The UV absorption bands may be assigned to transitions in the tritolylphosphine sulphide in whole agreement with literature data (19).

The bathochromic shift of absorption bands pleads in support of the existence of complex combinations formed between Cu(I) and Hg(II) ions with tritolylphosphine sulphide.

EXPERIMENTAL

Preparation of tritolylphosphine sulphide. Six parts of tritolylphosphine (1 mole) and one part sulphur (1 mole) are stirred both of them in carbon sulphide (20). After evaporation of the carbon sulphide, the residue recrystallized from hot ethyl alcohol, shows like white, crystalline, glossy needles.

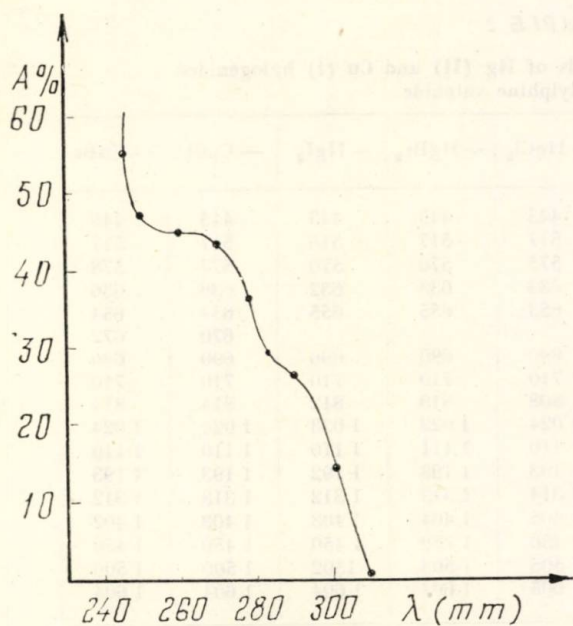


Fig. 1

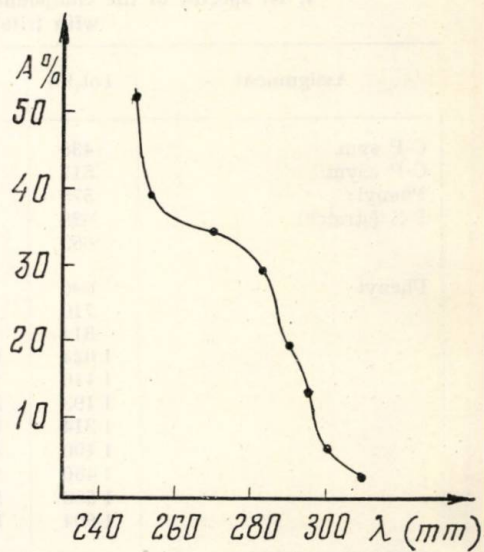


Fig. 2

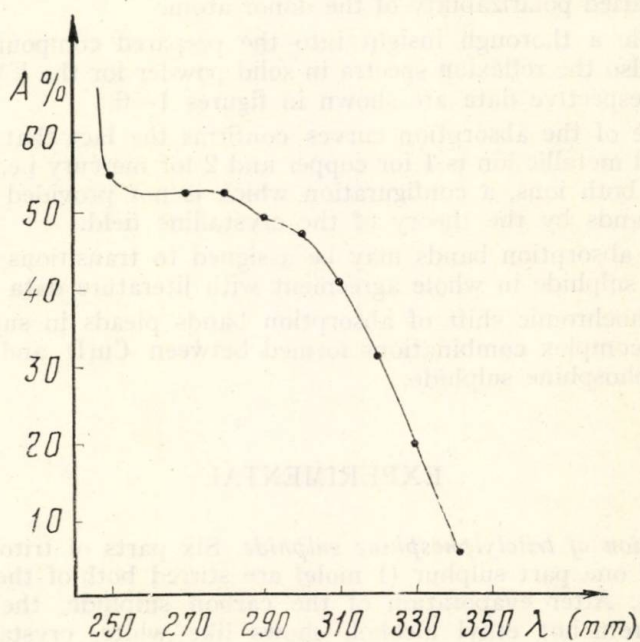


Fig. 3

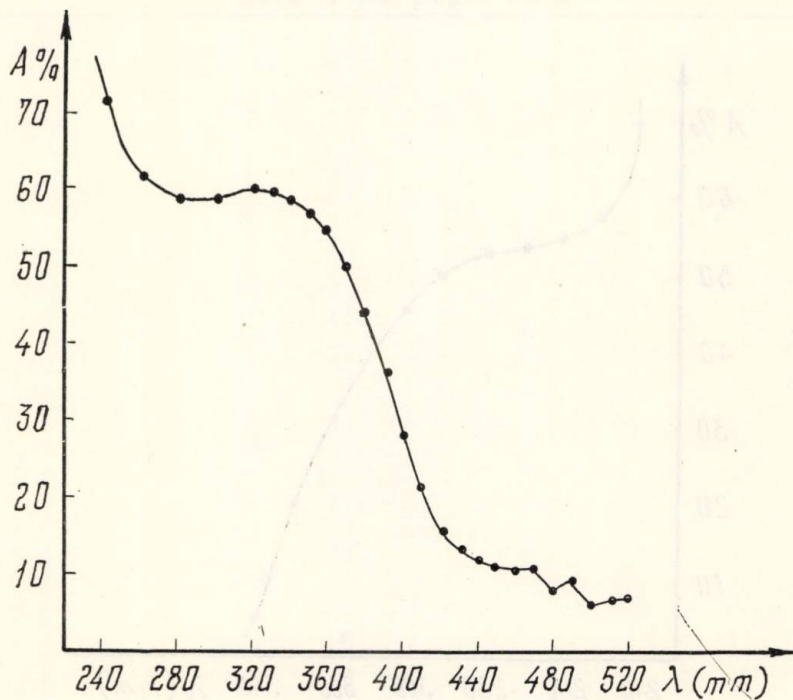


Fig. 4

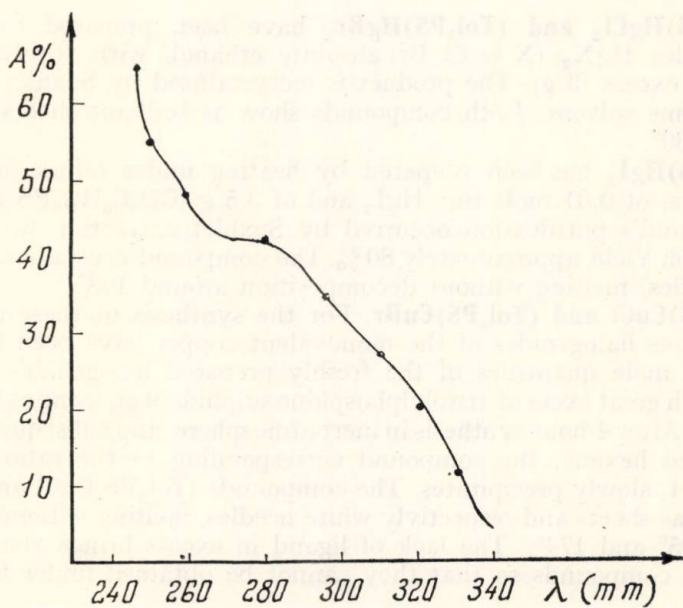


Fig. 5

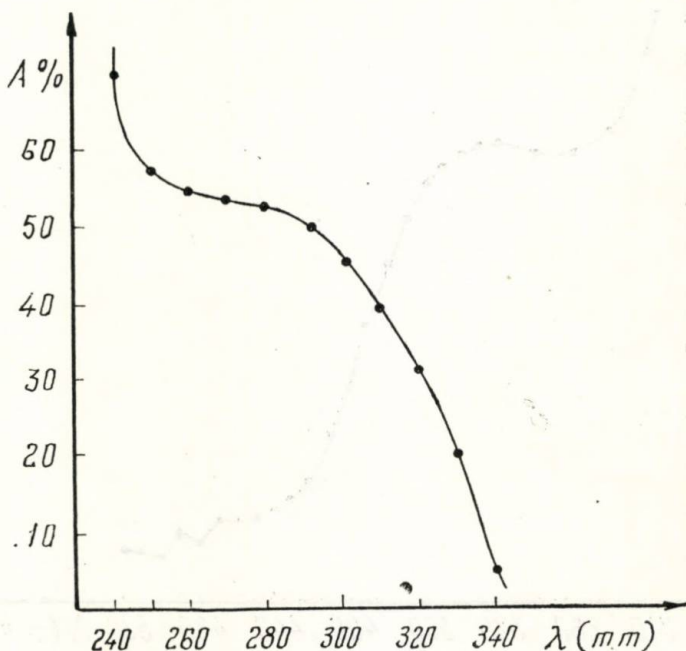


Fig. 6

(Tol₃PS)HgCl₂ and (Tol₃PS)HgBr₂ have been prepared by refluxing in 0.01 moles HgX₂ (X = Cl, Br) absolute ethanol, with tritolylphosphine sulphide in excess (3 g). The product is recrystallized by Soxhlet extraction with the same solvent. Both compounds show as brilliant sheets with m.p. 221° and 230°.

(Tol₃PS)HgI₂ has been prepared by heating under reflux, for approximately 4 hrs, of 0.01 mole fine HgI₂ and of 3.5 g (CH₃C₆H₄)₃PS in benzene. The compound's purification occurred by Soxhlet extraction with absolute ethyl alcohol. Yield approximately 80%. The compound crystallizes as slightly yellow needles, melting without decomposition around 198°.

(Tol₃PS)CuCl and (Tol₃PS)CuBr. For the synthesis of these compounds the anhydrous halogenides of the monovalent copper have been firstly prepared, 0.01 mole quantities of the freshly prepared halogenides have been refluxed with great excess of tritolylphosphine sulphide (9 g), using as solvent dry chloroform. After 4-hour synthesis in inert atmosphere, and subsequent addition of well dried hexane, the compound corresponding to the ratio metal: ligand = 1 : 1, slowly precipitates. The compounds (Tol₃PS)CuCl and (Tol₃PS)CuBr show as sheets and respectively white needles, melting without decomposition at 195° and 174°. The lack of ligand in excess brings about the dissociation of compounds so that they cannot be obtained under the circumstances.

The formation of an addition compound between CuI and (CH₃C₆H₄)₃PS, by similar methods, has not been noticed

The composition of the fine compounds has been checked also by elementary analysis of carbon, hydrogen and halogen. The data are listed in table 3.

TABLE 3
Analytical data

Substance	C%		H%		Cl%		Br%		I%	
	theor	exp.	theor	exp.	theor	exp.	theor	exp.	theor	exp.
$C_{21}H_{21}PS\ HgCl_2$	41.49	40.95	3.47	3.36	11.66	11.02				
$C_{21}H_{21}PS\ HgBr_2$	36.19	36.09	3.03	3.09			22.91	22.14		
$C_{21}H_{21}PS\ HgI_2$	31.89	31.65	2.65	2.61					32.10	31.60
$C_{21}H_{21}PS\ CuCl$	57.93	57.09	4.86	4.63	8.14	7.62				
$C_{21}H_{21}PS\ CuBr$	52.56	51.87	4.40	4.65			16.65	16.02		

Spectrophotometric measurements. IR spectra in KBr pellets have been obtained by means of a UR 10 spectrophotometer in the 400–1600 cm^{-1} range.

The UV and visible reflexion spectra have been carried out in solid powder with the VSU 1 spectrophotometer.

Faculty of Chemistry
Chair of Inorganic Chemistry

20 — IV — 1970

REFERENCES

1. E. Bannister, E. A. Cotton^o J. Chem. Soc. 1959 (1960)
2. J. A. Dalziel, C. Holding, B. E. Watts^o J. Chem. Soc. (A) 3, 358-61 (1967)
3. J. M. Keen^o J. Chem. Soc. 5751 (1965)
4. D. W. Meek and P. Nicpon^o J. Amer. Chem. Soc. 87, 4951 (1965)
5. F. Canziani^o Gazzeta 94, 841 (1964)
6. F. A. Cotton, M. Goodgame^o Inorg. Chem. 2, 1162 (1963)
7. H. Gehrke, Diss Abs. 25, 4952 (1965)
8. J. Lewis^o J. Chem. Soc. 6027 (1965)
9. K. W. Bagnall, D. Brown^o J. Chem. Soc. 5217 (1965)
10. C. J. Wilkins^o J. Chem. Soc. 3174 (1965)
11. W. Hieber^o Z. Anorg. Chem. 300, 295 (1959)
12. L. Chandrasegaran^o Inorg. Chem. 4, 1360 (1965)
13. K. A. Jensen^o Acta. Chem. Scand. 17, 1875 (1963)
14. F. A. Cotton^o J. Chem. Soc. 2199 (1960)
15. J. V. Bell, J. Heisler^o J. Amer. Chem. Soc. 76, 5185 (1954)
16. E. A. Robinson^o Canad. J. Chem., 41 3021 (1963)
17. F. N. Hooge, P. J. Christen^o Rec. Trav. Chim. 77, 91 (1958)
18. R. Zingero^o Inorg. Chem. 2, 192 (1963)
19. H. Schindlbauer^o Spectrochim. Acta, 20, 1143 (1964)
20. Michaelis^o Ann. Chem., 315, 82 (1901)

ESTERI AI ACIZILOR FOSFOROS ȘI FOSFORIC

I. SINTEZA TRIS-(P-CICLOHEXILFENIL)-FOSFITULUI ȘI PROPRIETĂȚILE LUI CHIMICE

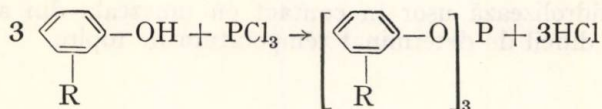
M. IOVU, ECATERINA VOINEA și N. MICLOVICI

Alchilaril-fosfiți prezentînd interes pentru calitățile lor antioxidante, am trecut la sinteza unor cicloalchilaril-fosfiți nedescrși încă și la studiul proprietăților lor chimice.

În ultima vreme a crescut interesul pentru studiul tris-(alchilaril)-fosfiților care s-a dovedit a fi buni antioxidanți și stabilizatori pentru produșii macromoleculari. Tris-(p-izooctilfenil)-fosfitul (1) este antioxidant pentru cauciucurile deschise la culoare, tris-(o-ciclohexilfenil)-fosfitul și tris-(2-terț-butil-5-metilfenil)-fosfitul (2) sînt stabilizatori pentru policarbonați etc.

Literatura de specialitate este săracă în ce privește numărul lucrărilor referitoare la sinteza și proprietățile chimice ale alchil-aril-fosfiților, în comparație cu aceea care se ocupă cu trifenil-fosfiții. Brevetele existente menționează mai ales aplicațiile tris-(alchilfenil)-fosfiților.

Sinteza tris-(alchilfenil)-fosfiților folosește ca și în cazul trifenilfosfiților drept materii prime triclorura de fosfor și fenolul corespunzător (3).



Temperatura este ridicată treptat de la 70°C la 150°C. Reducerea presiunii ușurează îndepărtarea acidului clorhidric. De asemenea se poate folosi în același scop antrenarea cu un gaz inert sau pentru definitivarea reacției adăugarea de sodă anhidră pînă la neutralizare.

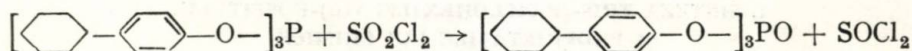
Pentru obținerea unor produse tehnice aceste procedee sînt corespunzătoare. În cazul cînd se urmărește obținerea unor produse bine definite, lipsite de produși intermediari sau secundari de reacție, este necesară izolarea acidului clorhidric. Aceasta se poate realiza prin adăugarea de amine în mediul de reacție (4).

În această lucrare ne-am propus sintetizarea tris-(p-ciclohexilfenil)-fosfitului, nedescris în literatură și studiul proprietăților lui chimice.

Reacția între p-ciclohexilfenol și triclorura de fosfor nu are practic loc în absența unei amine. În prezența trietilaminei reacția decurge cu violență separîndu-se clorhidratul solid de fosfitul lichid.

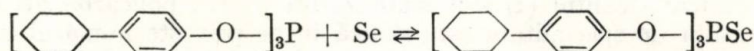
M. G. Imaev și K. H. Karimova (5), conduc reacția dintre p-terț-amil-fenol și triclorură de fosfor în soluție benzenică fără adăugarea unei amine, dar obțin tris-(p-terț-amilfenil)-fosfitul cu randamente mai mici (80–82%) față de cele ale tris-(p-ciclohexil-fenil)-fosfitului (98%) obținut de noi în prezența unei amine.

Tris-(p-ciclohexilfenil)-fosfitul se oxidează lent în contact cu aerul trecând în tris-(p-ciclohexilfenil)-fosfat, dar este suficient de stabil pentru a putea fi manipulat. O oxidare completă și cu viteză mare am putut realiza folosind clorura de sulfură (similar cu oxidarea trifenilfosfitului (6) la fosfat).

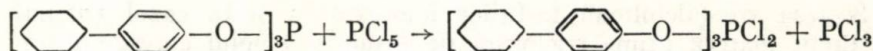


Tris-(p-ciclohexilfenil)-fosfitul adăunează cu ușurință sulf, la temperatură relativ joasă (35°) trecând în tris-(p-ciclohexilfenil)-fosforotrioxid (tabelă 1).

De asemenea tris-(p-ciclohexilfenil)-fosfitul adăunează seleniu formând tris-(p-ciclohexilfenil)-fosforoselenoatul, mai puțin stabil la încălzire decât fosforotrioxidul. Prin încălzirea tris-(p-ciclohexilfenil)-fosforoselenoatului la 70°–80°C începe descompunerea sa cu apariția în masa topită a seleniului de culoare cenușie; prin răcire dispare culoarea cenușie în urma reformării tris-(p-ciclohexilfenil)-fosforoselenoatului.



Tris-(p-ciclohexilfenil)-fosfitul trece prin clorurare cu pentaclorură de fosfor în tris-(p-ciclohexilfenil)-dicloro fosfit.



Produsul hidrolizează ușor în contact cu umezeala din atmosferă din care cauză este dificil de determinat temperatura de topire.

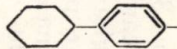
PARTEA EXPERIMENTALĂ

p-Ciclohexilfenolul a fost obținut prin ciclohexilarea fenolului cu ciclohexenă (rezultată prin deshidratarea ciclohexanolului pe H_3PO_4) folosind drept catalizator ZnCl_2 anhidră și HCl uscat, care determină randamente mai mari în cicloalchilat în poziția para față de alți catalizatori folosiți la alchilarea fenolului (H_2SO_4 , H_3PO_4 , BF_3 , AlCl_3 , cationiți). Izomerul para a fost separat de izomerul orto prin cristalizări fracționate din eter de petrol și a avut T.t. = 130,5°C (în literatură (7,8) — 130–1°C și respectiv 131°C).

Triclorura de fosfor, clorura de sulfură, sulf, seleniul și pentaclorura de fosfor folosite au fost produse comerciale.

Produselor obținute, care sînt noi, li s-a determinat conținutul în fosfor, prin oxidare cu amestec sulfonitric la acid fosforic și transformarea acestuia în fosfomolidat de amoniu (9).

TABELUL 1

Substanțe inițiale	Produse	Randament	T · t°C	P% calculat	P% găsit
 + PCl_3	$\left[\text{img alt="Chemical structure of 4-(cyclohexyl)phenoxy" data-bbox="351 341 451 381"} \right]_3 \text{P}$	98,20	—	5,56	5,55 5,53
$\left[\text{img alt="Chemical structure of 4-(cyclohexyl)phenoxy" data-bbox="101 406 201 446"} \right]_3 \text{P} + \text{SO}_2\text{Cl}_2$	$\left[\text{img alt="Chemical structure of 4-(cyclohexyl)phenoxy" data-bbox="351 406 451 446"} \right]_3 \text{PO}$	95,00	109 (din dioxan)	5,40	5,37 5,32
$\left[\text{img alt="Chemical structure of 4-(cyclohexyl)phenoxy" data-bbox="101 471 201 511"} \right]_3 \text{P} + \text{S}$	$\left[\text{img alt="Chemical structure of 4-(cyclohexyl)phenoxy" data-bbox="351 471 451 511"} \right]_3 \text{PS}$	91,80	117—118	5,25	5,24 5,17
$\left[\text{img alt="Chemical structure of 4-(cyclohexyl)phenoxy" data-bbox="101 536 201 576"} \right]_3 \text{P} + \text{Se}$	$\left[\text{img alt="Chemical structure of 4-(cyclohexyl)phenoxy" data-bbox="351 536 451 576"} \right]_3 \text{PSe}$	85,10	120—122	4,88	4,82 4,77
$\left[\text{img alt="Chemical structure of 4-(cyclohexyl)phenoxy" data-bbox="101 601 201 641"} \right]_3 \text{P} + \text{PCl}_5$	$\left[\text{img alt="Chemical structure of 4-(cyclohexyl)phenoxy" data-bbox="351 601 451 641"} \right]_3 \text{PCl}_2$	93,78	—	4,94	4,85 4,80

1. SINTEZA TRIS-(P-CICLOHEXILFENIL)-FOSFITULUI

Într-un balon de 50 ml cu 3 gîturi cu șlif (de 14,5 mm) prevăzut cu refrigerent ascendent cu închidere cu CaCl_2 , termometru, pîlnie picătoare și agitator magnetic, s-au introdus 14,52 g p-ciclohexilfenol și 3,40 g PCl_3 . Peste acestea s-au adăugat treptat din pîlnia picătoare, timp de o oră, 7,83 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$. Rapoartele moleculare ciclohexilfenol : PCl_3 : Et_3N au fost 3,3 : 1 : 3,1. După adăugarea întregii cantități de trietilamină, temperatura a fost ridicată treptat, timp de 2 ore, la 120–130°C și sub agitare s-a menținut la această temperatură încă 2 ore ; amestecul de reacție a fost lăsat la temperatura camerei încă 20 de ore după care s-au adăugat 30 ml eter de petrol, pentru dizolvarea fosfitului și s-a filtrat la vid, separîndu-se clorhidratul trietilaminei (solid). Precipitatul a fost spălat cu eter de petrol pentru recuperarea fosfitului. Soluția eterică a fost tratată cu o soluție de NaOH 5% într-o pîlnie de separare (pentru îndepărtarea excesului de ciclohexilfenol), spălată de mai multe ori cu apă și uscată, în urma adăugării de 50 ml benzen, într-un aparat Dean Stark. În urma îndepărtării eterului de petrol și a benzenului prin distilare și menținere sub vacuum au rezultat 16,49 g tris-(p-ciclohexilfenil)-fosfit. Produsul este un lichid uleios, incolor cu $n_{\text{D}}^{20} = 1,5625$ și $d_4^{20} = 1,3809$.

2. OXIDAREA TRIS-(P-CICLOHEXILFENIL)-FOSFITULUI LA TRIS-(P-CICLOHEXILFENIL)-FOSFAT

Într-o instalație, ca cea descrisă la pct. 1, s-au introdus 4 g tris-(p-ciclohexilfenil)-fosfit dizolvat în 5 ml eter de petrol și s-a adăugat sub agitare, treptat (timp de o oră) 0,96 g SO_2Cl_2 dizolvată în 4 ml eter de petrol. Raport molecular 1 : 1. Balonul de reacție a fost menținut, în timpul adăugării SO_2Cl_2 , la 10°C. Rezultă un produs solid care nu mai poate fi agitat cu ajutorul agitatorului magnetic. Produsul lăsat 20 de ore la temperatura camerei a fost apoi filtrat și spălat cu 15 ml soluție de NaOH 10%, apoi de mai multe ori cu apă rece. După uscare la 100°C, au rezultat 3,9 g tris-(p-ciclohexilfenil)-fosfat căruia i s-a făcut analiza de fosfor (tabela 1).

3. REACȚIA TRIS-(P-CICLOHEXILFENIL)-FOSFITULUI CU SULFUL

Într-un balon de 50 ml cu 2 gîturi cu șlif prevăzut cu refrigerent ascendent, termometru și agitator magnetic, s-au introdus 3 g tris-(p-ciclohexilfenil)-fosfit, 0,34 g sulf pulbere (exces dublu față de cantitatea stoichiometrică necesară), 10 ml eter etilic și s-a menținut sub agitare la fierbere timp de 12 ore. Sulful nereacționat este separat prin filtrare pe un creuzet G-4 iar filtratul este supus evaporării sub vacuum, în urma evaporării cristalizînd 2,84 g tris-(p-ciclohexilfenil)-fosforotionat. Produsului astfel obținut i s-a determinat conținutul în fosfor fără o cristalizare prealabilă (tabela 1).

4. REACȚIA TRIS-(P-CICLOHEXILFENIL)-FOSFITULUI CU SELENIU

Într-o instalație ca cea descrisă la punctul 3, s-au introdus 4 g tris-(p-ciclohexilfenil)-fosfit, 1,134 g seleniu fin pulverizat și 8 ml xilen; amestecul s-a menținut sub agitare 12 ore după care s-a procedat ca la punctul 3. Au rezultat 3,882 g tris-(p-ciclohexilfenil)-fosforoselenoat, produs cristalin de culoare albă.

5. REACȚIA TRIS-(P-CICLOHEXILFENIL)-FOSFITULUI CU PENTACLORURA DE FOSFOR

Într-o eprubetă din sticlă groasă de 50 ml, prevăzută (la partea superioară cu tub lateral și cu termometru, s-au introdus 3 g tris-(p-ciclohexilfenil)-fosfit și 1,122 g PCl_5 . Eprubeta a fost încălzită pe baie de ulei treptat timp de 30 minute, până la 100°C ; s-a continuat încălzirea timp de o oră la 100°C după care s-a ridicat temperatura la 130°C și s-a continuat încălzirea timp de 6 ore, eprubeta fiind legată la trompa de apă (prin intermediul unor vase de siguranță). S-a controlat eliminarea PCl_3 , prin cântărirea eprubetei (până la greutate constantă). Au rezultat 3,17 g tris-(p-ciclohexilfenil)-diclorofosfit, produs solid cu aspect sticios.

CONCLUZII

În studiile efectuate am sintetizat și am caracterizat următorii compuși noi: tris-(p-ciclohexilfenil)-fosfit, tris-(p-ciclohexilfenil)-fosfat, tris-(p-ciclohexilfenil)-fosforotionat, tris-(p-ciclohexilfenil)-fosforoselenoat și tris-(p-ciclohexilfenil)-diclorofosfit.

Universitatea București
Institutul pedagogic
Catedra de chimie

27 - II - 1969

BIBLIOGRAFIE

1. V. Stan, A. Șerbănescu, A. Nica, T. Crișan: Mase plastice, 4, (4) 179-81 (1967)
2. G. Fritz, L. Bottenbuch, H. Schnell: Brevet S.U.A. 3.305.520/1967. C.A.: 66 8268.
3. D.H. Chadwich, R.S. Watt, in: Phosphorus and its compounds, Editor J.R. Van Wazer - New York - 1961, pag. 1126.
4. A.F. Schapard, F. Dannels, F.M. Kujiwa: Brevet francez: 13 366579/1964
5. M.G. Imaev, K.H. Karimova: J. Obs. Him. 35, (2), 370-2 (1965)
6. A.C. Pashkus, J.E. Herweh și L.F. Hass: J. Am. Chem. Soc. 80, 5022-8 (1958).
7. D. Bodroux: Ann. Chim. 10, (11) 511-82 (1929).

8. H. Lefevre, E. Levas: Compt. Rend. 220, 782-4 (1945)° C.A. 40, 1478 c.
9. T. H. Kasterina, L. S. Kalinina: Himicheskie metodi isledovania sinteticeskih smol i plasticeskih mass.
Edit. Goshimizdat, Moscova — 1963, pag. 37—38.

ЭФИРЫ ФОСФОРИСТЫХ И ФОСФОРНЫХ КИСЛОТ

I. — Синтезы три (п — циклогексилфенил) фосфита и их свойства.

Краткое содержание

В этой статье представлены результаты синтеза и свойства новых продуктов: три (п-циклогексилфенил) фосфит, три (п-циклогексилфенил)фосфат, три (п-циклогексилфенил) фосфотионат, три (п-циклогексилфенил) фосфороселеноат и три (п-циклогексилфенил) фосфордихлорид.

ESTERS OF PHOSPHOROUS AND PHOSPHORIC ACIDS

I. *Synthesis of tris-(p-cyclohexylphenyl) — phosphite and its chemical properties*

Abstract

In this note there are the results of the syntethesis and the properties of the following new compuonds: tris-(p-cyclohexylphenyl)-phosphite, tris-(p-cyclohexylphenyl)-phosphate, tris-(p-cyclohexylphenyl)-phosphorothionat, tris-(p-cyclohexyl-phenyl)-phosphoroselenoat, tris-(p-cyclohexylphenyl)-phosphite dichloride.

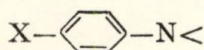
STUDIUL SPECTROFOTOMETRIC AL REACȚIEI Pd(II) CU ROȘU DE CONGO ȘI BENZOPURPURINA 4B

GH. BAIULESCU, A. F. DĂNEȚ și M. PAPAGHEORGHE

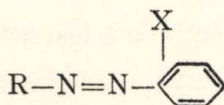
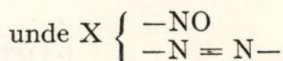
Pe baza studiului grupărilor analitice funcționale pentru Pd(II) se propun ca noi reactivi Roșu de Congo și Benzopurpurina 4B.

Reactivii permit determinarea Pd(II) între limitele 0.4–12 μg Pd(II)/ml, și în prezența platinei. Compusul paladiului cu Roșu de Congo are raportul de combinare 1:2 și constanta de instabilitate 5.39.10⁻⁷.

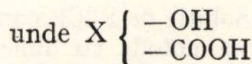
Pentru determinarea spectrofotometrică a Pd(II) se cunosc numeroși reactivi. Cercetări anterioare ¹⁻³ și studiul reacției paladiului cu 22 de reactivi organici ⁴, au dus la concluzia că paladiul reacționează de preferință cu acei reactivi care conțin în moleculă două tipuri de grupe analitice funcționale și anume:



Tipul A



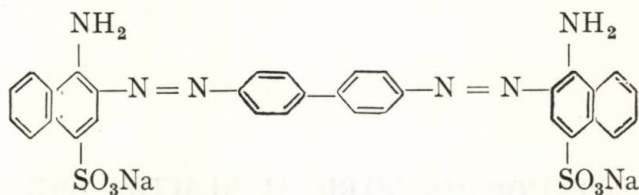
Tipul B



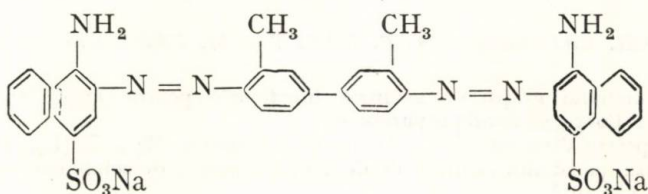
S-a constatat deasemenea că reactivii care conțin în aceeași moleculă ambele tipuri de grupe dau reacții foarte sensibile cu Pd(II) ⁴⁻⁵. Pornind de la aceste premise teoretice, au fost propuși pentru determinarea spectrofotometrică a Pd(II) o serie de noi reactivi ca de exemplu: benzilorange, metilorange, magnezon I, roșu de metil ⁴, tropeolin O, tropeolin OO ⁶ precum și o serie de derivați azo-pirazolonici ⁷⁻⁹. Toți acești reactivi conțin grupe de tipul B. S-au utilizat deasemenea o serie de derivați azoici ai acidului cromotropic ca reactivi pentru determinarea spectrofotometrică a paladiului ¹⁰⁻¹⁷.

Examinând structura tuturor derivaților azoici ai acidului cromotropic se constată existența grupărilor analitice funcționale pentru paladiu.

Pornind de la ideea generalizării tipurilor de grupări analitice funcționale pentru Pd(II) arătate mai sus, s-a studiat reacția Pd(II) cu doi derivați azoici ai benzidinei și anume Roșu de Congo (I) și Benzopurpurina 4B (II).



I



II

Examinarea acestor reactivi arată că conțin câte două grupări analitice funcționale.

Aceste grupări pot fi considerate grupări analitice funcționale pentru Pd(II) de tipul B.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Reactivi

- Soluție de PdCl₂ conținând 100 μg Pd/ml (concentrația a fost determinată prin metoda cu dimetilglioximă).
- Soluție de reactivi 0,5% în apă.
- Soluție tampon (borat) pH = 9,24.

MODUL DE LUCRU

Studiul variației extincției în funcție de lungimea de undă.

În figura 1 sînt date spectrele de absorbție ale reactivilor și ale compusilor cu paladiu, obținute în prezența soluției tampon borat, utilizînd un spectrofotometru înregistrator Beckman model DB.

Din examinarea acestor spectre se poate vedea că maximum de absorbție al compusului paladiului cu Roșu de Congo este la 610 nm iar al compusului cu Benzopurpurina 4B la 590 nm, lungimi de undă ce au fost utilizate pentru determinările ulterioare.

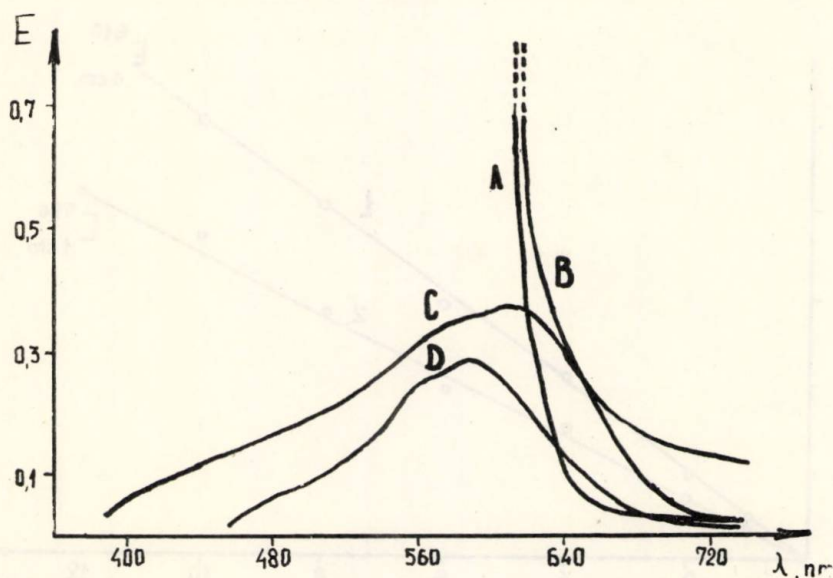


Fig. 1 — A. Roșu de Congo, B. Benzopurpurină 4B, C. Pd(II)-Roșu de Congo
D. Pd (II)-Benzopurpurină 4B.

Studiul variației extincției în funcție de concentrația în Pd(II)

Studiind influența diferiților factori asupra reacției Pd(II) cu cei doi reactivi s-au putut face următoarele observații.

a) Cele mai bune rezultate se obțin utilizând o soluție tampon borat cu $\text{pH}=9,24$.

b) Probele se încălzesc timp de 20' la $80-90^{\circ}\text{C}$.

c) Pentru obținerea unor rezultate reproductibile este necesară o anumită ordine de adăugare a reactivilor și anume — soluție de paladiu, reactiv, soluție tampon.

Pentru determinarea limitelor de concentrație în care se respectă legea Lambert-Beer s-a procedat astfel:

În baloane cotate de 25 ml s-au pipetat cantități variabile de soluție de paladiu, 10 ml soluție reactiv 0,5% în apă și 10 ml tampon borat. După completarea la semn și agitare probele au fost încălzite într-o baie de apă timp de 20', iar după răcire la temperatura camerei, au fost măsurate la lungimile de undă corespunzătoare, utilizând un spectrofotometru Zeiss-Jena V.S.U.-1. Rezultatele obținute sînt date în figura 2.

Din examinarea acestui grafic se constată că metodele propuse permit determinarea Pd(II) între limitele $0,4-10 \mu\text{g Pd(II)/ml}$ în cazul reactivului Roșu de Congo și $0,5-12 \mu\text{g Pd(II)/ml}$ în cazul Benzopurpurinei 4B. Coeficienții molari de extincție sînt 10.640 și respectiv 7.448.

Determinarea spectrofotometrică a Pd(II) în prezența Pt(IV).

Metodele propuse permit determinarea paladiului în prezența platinei în raportul 1 : 24 în cazul Roșului de Congo și 1 : 12 în cazul Benzopurpurinei 4B.

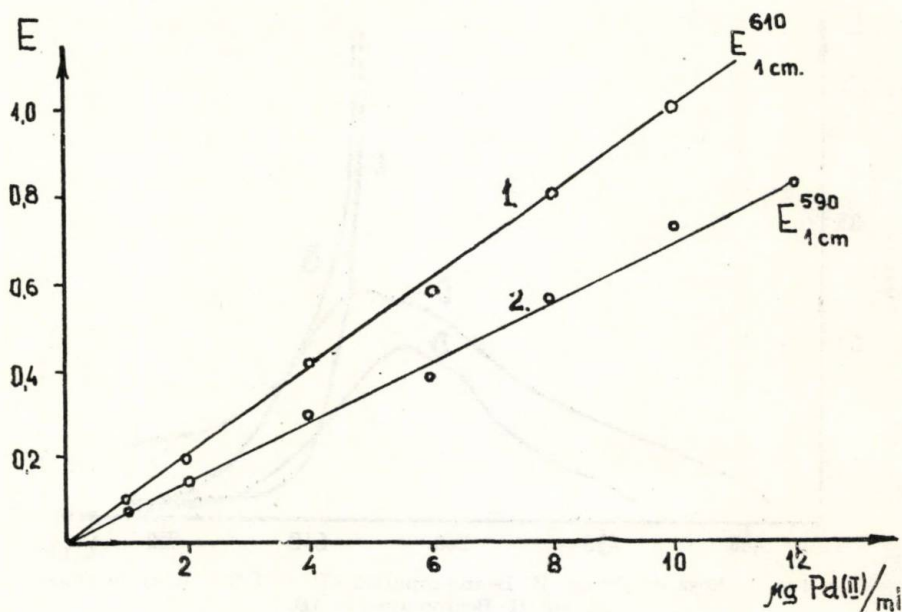


Fig. 2 — 1. Pd (II) — Roșu de Congo 2. Pd. (II) — Benzopurpurină 4B

Determinarea raportului de combinare și a constantei de instabilitate a compusului de paladiu cu Roșu de Congo.

Deoarece reactivul Roșu de Congo prezintă o serie de avantaje față de Benzopurpurina 4B în determinarea paladiului, s-a determinat utilizând metoda variațiilor continue al lui Job¹⁸, raportul de combinare Pd(II) : reactiv = 1 : 2.

Valoarea medie a constantei de instabilitate este $5.39 \cdot 10^{-7}$, care arată o stabilitate bună.

BIBLIOGRAFIE

1. L. G. Overholser, J. H. Yoe: J. Am. Chem. Soc. 61, 2058, (1939)
2. L. G. Overholser, J. H. Yoe: J. Am. Chem. Soc. 63, 3224, (1941)
3. L. M. Kulberg: Organiceskie reactivi v analiticeskoi himii, Goshimizdat 1950.
4. G. Popa, D. Negoiu, G. Baiulescu: Zh. Analit. Khim., 14, 322, (1959)
5. G. Baiulescu, C. Greff, F. Dăneț: Analyst 94, 354, (1969)
6. Gr. Popa, D. Negoiu, Gh. Baiulescu: St. Cerc. Chim. Acad. R.P.R. 7, 73, (1959)
7. Gh. Baiulescu, M. Papagheorghe: Rev. Chim. 10, 710, (1959)
8. Gr. Popa, Gh. Baiulescu, Lucia Stoichițoiu: St. Cerc. Chim. Acad. R.P.R., 13, 601, (1964)
9. Gh. Baiulescu, C. Greff, F. Dăneț, S. Moldoveanu Anal. Univ Buc. 16, 1, 151, (1967)
10. V. I. Kuzențov: Zh. Analit. Khim., 7, 226, (1952)
11. S. K. Datta, P. Ghose: Naturwissenschaften, 45, 515, (1958)

12. Gr. Popa, I. Paralescu, G. Baiulescu: St. Cerc. Chim. Acad. R.P.R., 9 85, (1961)
13. B. Budesinsky, D. Vrzalova, A. Bezdekova: Acta Chim. Hung., 50, 37, (1967)
14. B. Budesinsky, B. Menclova: Talanta, 15, 986 (1968)
15. J. A. Pérez-Bustamante, F. Burriel-Marti: Anal. Chim. Acta 37, 49, (1967)
16. J. A. Pérez-Bustamante, F. Burriel-Marti: 37, 62, (1967)
17. J. G. Sen Gupta: Anal. Chem., 39, 18, (1967)
18. P. Job: Justus Liebigs Annln. Chem., 10, 113, (1928)

Catedra de chimie analitică
Universitatea București

26 — 1 — 1970

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИЗУЧЕНИЯ РЕАКЦИИ Pd(II) С КОНГОМ КРАСНЫМ И БЕНЗОПУРПУРИНОМ 4Б

Краткое содержание

На основе изучения функциональных аналитических групп для Pd(II) предлагаются две новых реагенты: конго красный и бензопурпурин 4Б.

Реагенты разрешают определение палладия в качестве 0,4 — 12 $\mu\text{г}$ Pd(II) /мл и в присутствии платины.

Соединение палладия с конго красным имеет соотношение 1:2 и константа неустойчивости равной $5,39 \cdot 10^{-7}$.

SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF THE REACTION BETWEEN Pd(II) AND CONGO RED AND BENZOPURPURINE 4B

Abstract

From the study of the functional analytical groups for Pd(II) new reagents are suggested, viz. Congo Red and Benzopurpurine 4B. They allow for Pd (II) determination in 0.4—12 μg Pd (II)/ml range in the presence of platinum as well. The compound of palladium and Congo Red has a combination ratio 1:2 and $5.39 \cdot 10^{-7}$ instability constant.

COMPUȘI AI TETRACLORURII DE TITAN CU BAZE SCHIFF ALIFATICE

D. NEGOIU și ANGELA KRIZA

În reacția tetraclorurii de titan cu baze Schiff alifatice în raport molar 1:2 s-au obținut compuși de forma $TiCl_4 \cdot 2SB$ (SB = saliciliden-n-butil, n-propil, i-propil, etil și metilamină). S-au studiat spectrele electronice în vizibil, ultraviolet și spectrele în IR. S-a tras concluzia că în acești compuși baza Schiff se leagă numai prin dubletul neparticipant al azotului azometilic.

Începînd cu anul 1869 Schiff (1) a obținut și studiat numeroși produși de condensare ai aldehidelor aromatice cu amine primare care s-au și numit ulterior „baze Schiff“.

O însemnătate deosebită au căpătat bazele obținute prin interacția orto hidroxi aldehidelor aromatice cu aminele primare. Capacitatea de complexare a acestor baze Schiff, se datorează prezenței grupării hidroxilice, al cărui hidrogen poate fi înlocuit cu ioni metalici și prezenței azotului din gruparea azometin, care donează ușor dubletul neparticipant, metalului. Această capacitate de complexare este favorizată și de poziția reciprocă a acestor două grupări, care dau posibilitatea formării unui ciclu de șase atomi.

În literatura de specialitate există multe date, atît despre bazele Schiff ca atare, cît și despre compușii lor cu diferite metale tranzitionale. Din acest număr mare de cercetări, putem menționa lucrările lui Pfeiffer (2), Terentiev și Ruhadze (3), Savici și colaboratorii (4—7).

Pe linia cercetărilor noastre anterioare (8), în această lucrare, prezentăm datele referitoare la sinteza și studiul asupra structurii compușilor obținuți prin reacția tetraclorurii de titan cu baze Schiff rezultate prin condensarea aldehidei salicilice cu o serie de alkilamine.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Saliciliden alkilaminele se obțin prin amestecarea sub răcire a 0,1 moli g de aldehydă salicilică dizolvată în 50—75 ml benzen sau alcool etilic, cu o cantitate echivalentă de 0,1 moli g alkilamină corespunzătoare, dizolvată în 50 ml din același dizolvant. Amestecul se refluxează pe baie de apă 1—2 ore. Se formează un produs uleios și o cantitate de apă care se elimină prin decan-

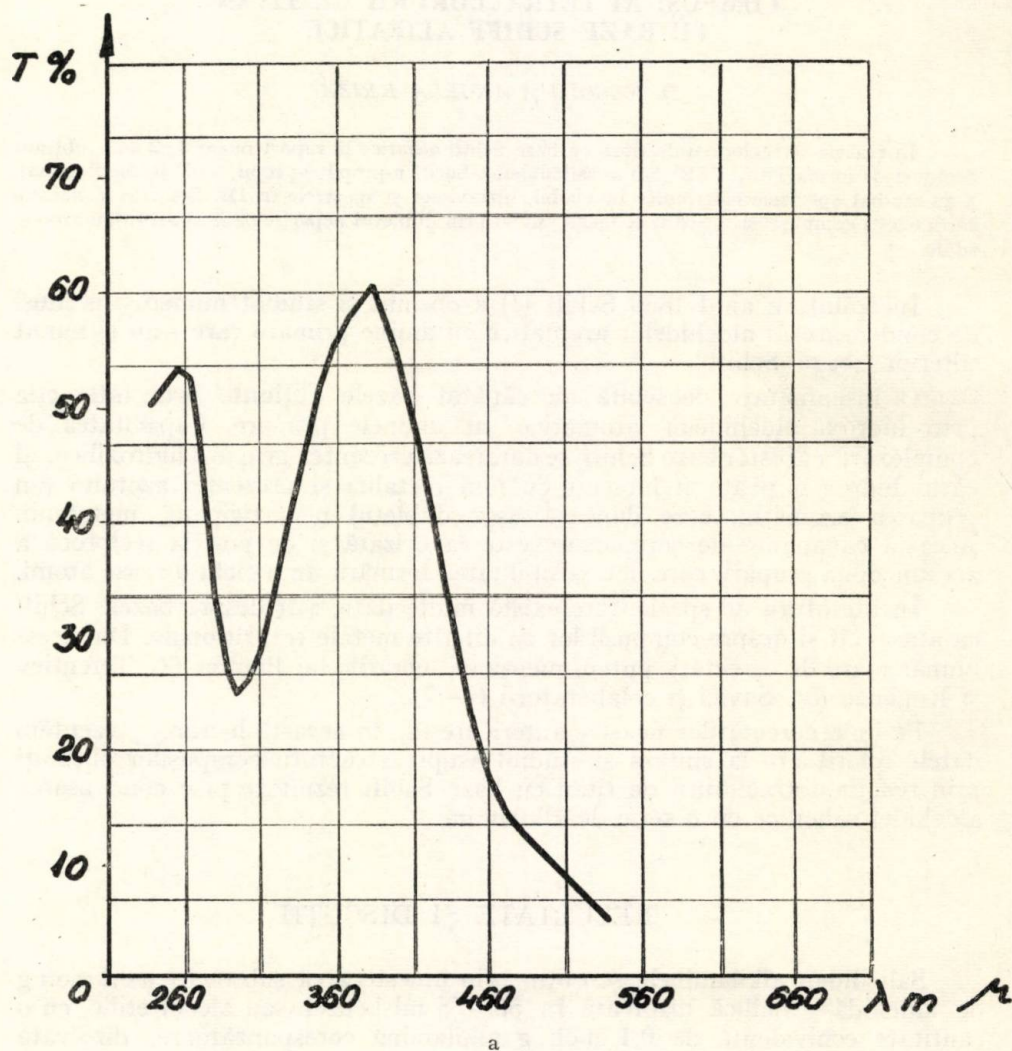


Fig. 1 a. — Spectrul electronic ale compusului $\text{TiCl}_4 \cdot 2 \text{SEA}$

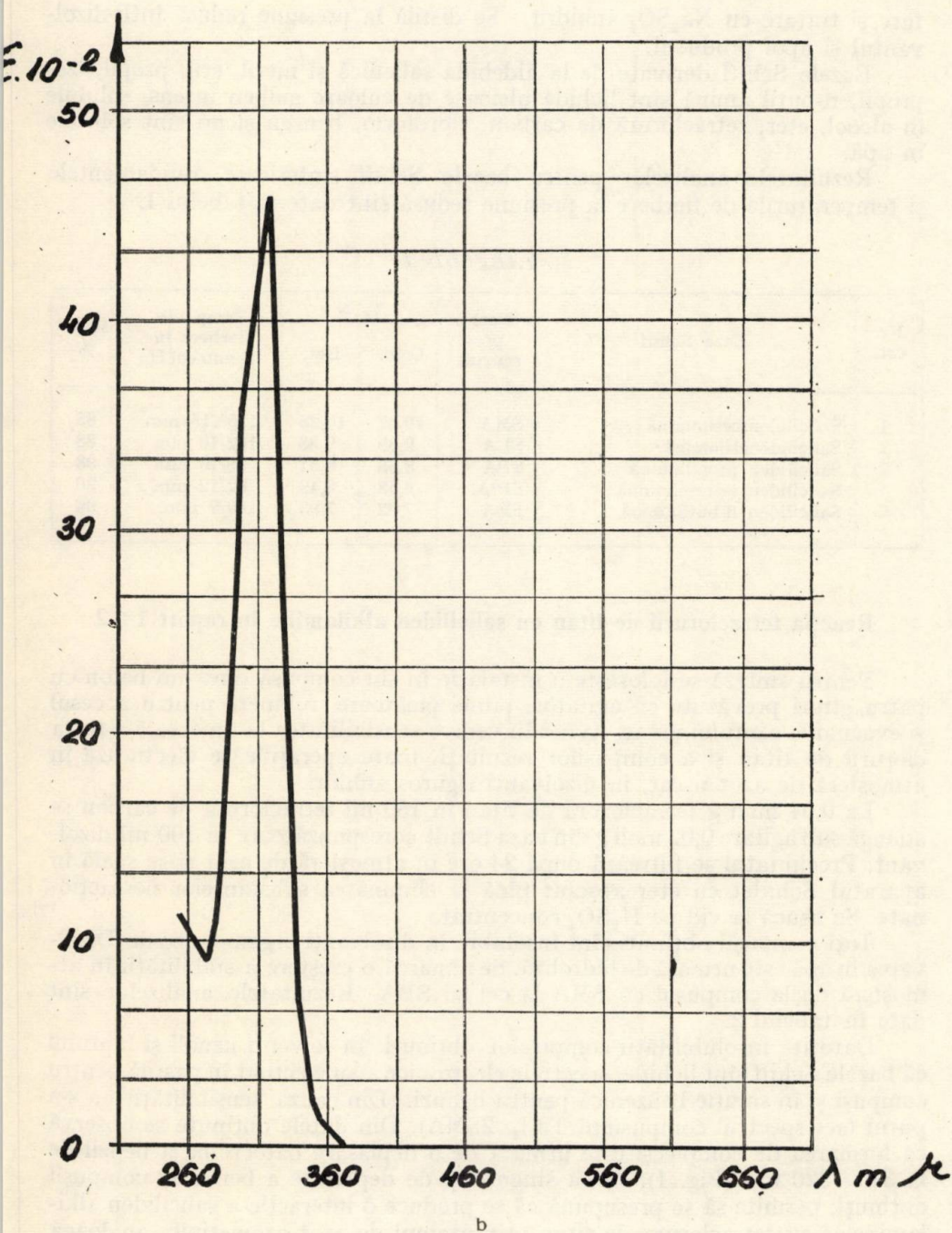


Fig. 1 b. — Spectrul electronic al ligandului SEA

tare și tratare cu Na_2SO_4 anhidru. Se distilă la presiune redusă întâi dizolvanțul și apoi produsul.

Bazele Schiff derivate de la aldehida salicilică și metil, etil, propil, izopropil, n-butil amină sînt lichide uleioase de culoare galben intens, solubile în alcool, eter, tetraclorură de carbon, cloroform, benzen și nu sînt solubile în apă.

Rezultatele analizelor pentru bazele Schiff sintetizate, randamentele și temperaturile de fierbere la presiune redusă sînt date în tabelul 1.

TABELUL 1

Nr. crt.	Baza Schiff	Notat. pre-scurtat	% N		Temp. de fierbere în °C, mm col Hg	Rand %
			Calc.	Det.		
1	Salicilidenmetilamină	SMA	10,37	10,26	115°/15 mm	85
2	Salicilidenetilamină	SEA	9,39	9,33	102/10 mm	88
3	Saliciliden propilamină	SPA	8,58	8,51	95/10 mm	98
4	Saliciliden i-propilamină	SP ⁱ A	8,58	8,49	92/12 mm	90
5	Saliciliden n-butilamină	SBA	7,92	7,93	140/9 mm	96

Reacția tetraclorurii de titan cu saliciliden alkilamine în raport 1 : 2

Pentru sinteză se folosește o instalație în șlif compusă dintr-un balon cu patru gîuri prevăzute cu agitator, pîlnie picătoare, robinete pentru accesul și evacuarea azotului uscat. Avînd în vedere sensibilitatea la umezeală a tetraclorurii de titan și a compușilor rezultați, toate operațiunile se efectuează în atmosferă de azot uscat, în dizolvanți riguros anhidri.

La 0,01 moli g tetraclorură de titan în 150 ml tetraclorură de carbon se adaugă sub agitare 0,02 moli g din baza Schiff corespunzătoare în 100 ml dizolvanț. Precipitatul se filtrează după 24 ore în atmosferă de azot și se spală în aparatul Soxhlet cu eter absolut pînă la eliminarea substanțelor nereacționate. Se usucă la vid pe H_2SO_4 concentrat.

Toți compușii obținuți sînt insolubili în dizolvanți organici uzuali. Dizolvarea în apă este urmată de hidroliză. Se remarcă o creștere a stabilității în atmosferă de la compusul cu SMA la cel cu SBA. Rezultatele analizelor sînt date în tabelul 2.

Datorită insolubilității compușilor obținuți în solvenți uzuali și faptului că bazele Schiff sînt lichide, spectrele electronice s-au efectuat în pastilă pentru compuși și în soluție benzenică pentru liganzi. (Din cauza sensibilității nu s-a putut face spectrul compusului $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{SMA}$). Din datele obținute se observă că formarea de complecși este urmată de o deplasare batocromă a benzii de la 310—320 m μ (Fig. 1). Acest singur tip de deplasare a benzii la compușii obținuți, permite să se presupună că se produce o interacție a saliciliden alkilaminelor cu tetraclorura de titan prin atomul de azot azometinic, analoagă interacției bazelor Schiff protonizate (9, 10, 11).

TABELUL 2

Nr. crt.	Cuprinsul	Culoare	% Ti		% Cl		% N	
			Calc.	Det.	Calc.	Det.	Calc.	Det.
1	TiCl ₄ ·2SMA	orange	10,41	10,02	30,91	29,92	6,08	6,29
2	TiCl ₄ ·2SEA	roșu	9,82	9,54	29,15	28,86	5,73	5,74
3	TiCl ₄ ·2SPA	roșu	9,29	9,14	27,53	26,99	5,52	5,41
4	TiCl ₄ ·2SP ⁱ A	roșu	9,29	9,20	27,53	27,24	5,42	5,44
5	TiCl ₄ ·2SBA	roșu	8,82	8,65	26,11	26,02	5,15	5,21

Conform concepției clasice asupra formării combinațiilor complexe ale metalelor tranziționale cu baze Schiff, care conțin o grupare OH în poziția orto față de gruparea azometin (2), în urma reacției dintre tetraclorura de titan și salcildenalkilaminele indicate, ar trebui să obținem compuși stabili de compoziție TiCl₂(SB)₂ (SB = baza Schiff). Rezultatele analizelor asupra compușilor obținuți indică formarea unor compuși de forma TiCl₄·2SB.

Pentru a preciza modul în care baza Schiff se leagă de titan, s-au efectuat spectrele în IR ale liganzilor și ale compușilor. S-au efectuat determinări pentru detectarea acidului clorhidric care eventual se pune în libertate în urma reacției. În cazul formării unor complecși de forma TiCl₂(SB)₂ ar trebui să se degaje 2 moli HCl la 1 mol compus format. Absența urmelor de acid clorhidric, atât în gazele de reacție cât și în filtrat, au dus la concluzia că în urma reacției dintre tetraclorura de titan și baza Schiff nu se degajă acid clorhidric și în consecință, e posibil ca baza Schiff să nu se lege de titan prin intermediul oxigenului. În favoarea acestei ipoteze se aduc argumente prin deplasările unor benzi de absorbție din spectrul IR al compușilor față de ligand. Frecvențele în cm⁻¹ sînt trecute în tabelul 3.

TABELUL 3

Ligand și compus	ν Ph-O	ν-C=N-	ν O-H	
			asociat	neasociat
SMA	1290	1645	2965	
TiCl ₄ ·2SMA	1290	1685		3400-3450
SEA	1290	1640	2980	
TiCl ₄ ·2SEA	1285	1670		3400-3500
SPA	1290	1640	2975	
TiCl ₄ ·2SPA	1290	1650		3400-3500
SP ⁱ A	1290	1660	2980	
TiCl ₄ ·2SP ⁱ A	1290	1660		3400-3500
SBA	1290	1640	2970	
TiCl ₄ ·2SBA	1290			3400-3500

Se observă că în spectrele liganzilor nu apar absorbții caracteristice grupării OH fenolice. Dar în regiunea 2800-3100 cm⁻¹ unde apar oscilațiile de valență ale legăturii C-H apare o bandă la 2980 cm⁻¹ atribuită (12) grupării OH chelatizată printr-o legătură de hidrogen.



În spectrele compuşilor apare o bandă largă la $3400\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ caracteristică grupării OH neasociată.

Se ştie că în bazele Schiff care conţin gruparea OH în poziția orto față de gruparea azometin, apare o legătură de hidrogen puternică (13, 14) prin care se închide un ciclu conjugat de șase atomi și în consecință nu apar frecvențe caracteristice grupării OH libere. Prin complexare, electronii neparticipanți ai azotului din gruparea azometin sînt implicați în legătura cu atomul de titan, legătura de hidrogen se scindează și acest fapt ducela apariția benzii caracteristice grupării OH libere.

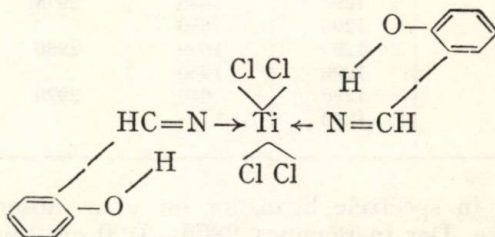
Apariția benzii de la $3400\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ în spectrul compusului demonstrează pe de o parte că dubletul neparticipant al azotului este implicat în legătura titanului cu azotul și pe de altă parte că nu se realizează o legătură Ti—O.

Alte argumente în favoarea acestui fapt, pot aduce observațiile asupra deplasării frecvențelor caracteristice legăturii Ph—O și $\text{—C}=\text{N—}$. La 1290 cm^{-1} în spectrul liganzilor apare o bandă, care conform datelor din literatură (15) este caracteristică legăturii Ph—O. În cazul în care, în compuși, s-ar fi realizat o legătură Ti—O frecvența legăturii Ph—O ar fi trebuit să se deplaseze spre valori mai înalte cu aproximativ 50 cm^{-1} . Este deasemenea caracteristic pentru legătura Ph—O ca la închiderea, prin intermediul atomului metalic, a ciclului cvasiaromatic să se producă o ridicare a gradului de multiplicitate.

Cu excepția compusului $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{SEA}$ unde apare o diferență neînsemnată, banda de la 1290 cm^{-1} apare nedeplasată pentru toți compușii.

Frecvența caracteristică grupării $\text{—C}=\text{N—}$ apare în spectrul liganzilor la 1640 cm^{-1} . Pentru compuși apare o deplasare medie spre frecvențe mai mari de 20 cm^{-1} . În cazul în care compușii obținuți ar fi fost chelați, ar fi trebuit să se producă o scădere a frecvenței grupării azometin față de liganzi.

În concluzie, prezența frecvenței caracteristice grupării OH libere în compuși, menținerea frecvenței grupării Ph—O în compuși la aceeași valoare ca și în liganzi, deplasarea frecvenței grupării $\text{—C}=\text{N—}$ spre valori mai mari cu 20 cm^{-1} sînt argumente, care permit să presupunem că în reacția tetraclorurii de titan cu saliciliden aminele alifatică se obțin compuși de forma $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{SB}$ în care baza Schiff se leagă numai prin dubletul neparticipant al atomului de azot.



BIBLIOGRAFIE

1. H. Schiff^o Lieb. Ann. **150**, 199, (1869)
2. P. Pfeiffer^o Lieb. Ann. **503**, 84, (1933)
 J. Prakt. Ch. **145**, 243, (1936)
 J. Prakt. Ch. **149**, 217, (1937)
 J. Prakt. Ch. **150**, 261, (1938)
 J. Prakt. Ch. **155**, 77, (1940)
 Angew. Chem. **53**, 93, (1940)
3. A. Terentiev și E. Ruhadze — Vestn. M.G.U. **2**, 75, (1942)
 — J. Neorg. Chim. **5**, 211, (1950)
 — J. Neorg. Chim. **6**, 303, (1951)
 — J. Neorg. Chim. **7**, 120, (1952)
4. I. A. Savici, A. K. Pikaev, I. A. Lebedev și V. I. Spițin — Vestn. Mosk. Univ. **1**, 225, (1956)
5. Cijuan Ia Ui, I. A. Savici, A. V. Lapițki, V. P. Samorukov și L. G. Titov — Vestn. Mosk. Univ. **3**, 40, (1960)
6. Cijuan Ia Ui, A. V. Lapițkii și I. A. Savici — Vestn. Mosk. Univ. **4**, (1960)
7. A. S. Cudriavțev și I. A. Savici — J. Obsh. Chim. **33**, 3763, (1963)
8. D. Negoiu și Angela Kriza — Anal. Univ. Buc. (1970)
9. L. A. Kazițina, A. A. Nilson, N. B. Kupletskaia, O. A. Reutov. — Vest. M.G.U. (Chim). **95**, (1966)
10. R. L. Reeves, W. F. Smith. J. Am. Chem. Soc. **85**, 724, (1963)
11. V. P. Socolov, V. A. Kogan, O. A. Osipov și M. I. Rumeașev. — J. Obsch. Chim. **11**, 2489, (1968)
12. H. H. Freedman. J. Amer. Chem. Soc. **83**, 2900, (1961)
13. A. W. Baker, A. T. Shulgin. J. Amer. Chem. Soc. **80**, 5358, (1958) J. Amer. Chem. Soc. **81**, 1523, (1959)
14. V. I. Minkin, O. A. Osipov și V. A. Kogan. Dokl. A.N. SSSR, **145**, 336, (1962)
15. V. A. Kogan, O. A. Osipov, V. I. Minkin și Sokolov V. P. — Zh. Neorg Khim. **10**, 83, (1965)

СОЕДИНЕНИЯ ТЕТРАХЛОРИД ТИТАНА С АЛКИЛАМИ САОЛИЦИЛОГО АЛЬДЕГИДА

Краткое содержание

Тетрахлориды титана образуют с основаниями Шиффа — алкилами салицилового альдегида соединения типа $TiCl_4 \cdot 2CB$ (CB — салицилиден — n — бутил, n — пропил, n — пропил, этил и метил амин).

Изучены электронные и колебательные спектры.

В полученных соединениях образуется связь металл — лиганд, донорно — акцепторного типа, где в качестве донора выступает азот азотометиновой группировки.

COMPOUNDS OF TITANIUM TETRACHLORIDE AND SCHIFF'S BASES

Abstract

In the reaction between titanium tetrachloride and salicyliden-alkylamines, compounds of the $TiCl_4 \cdot 2SB$ (SB — salicyliden- n butyl, - n propyl, - i propyl, -ethyl and -methylamine) type are obtained. The absorption electronic spectra and the IR vibration spectra of the obtained compounds were studied. On the basis of these studies, the conclusion was drawn that in the obtained compounds, the Schiff's bases are linked to the titanium by a link of the donor-acceptor type, through the azomethynic nitrogen.

ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA DÉCOMPOSITION DE L'HYDRAZINE SUR DES FILAMENTS DE NICKEL

D. FÂTU et E. SEGAL

On présente les résultats obtenus à l'étude cinétique de la décomposition de l'hydrazine sur des filaments de nickel. Les résultats obtenus peuvent être interprétés dans l'hypothèse que la réaction est contrôlée par la décomposition superficielle des vapeurs d'hydrazine.

En continuant nos recherches dédiées à la décomposition catalytique de l'hydrazine 1, 2, 3, nous présentons les résultats obtenus à l'étude cinétique de la décomposition des vapeurs de cette substance sur un filament de nickel.

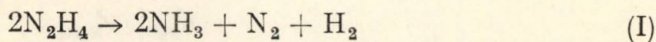
PARTIE EXPÉRIMENTALE

L'installation expérimentale et le réacteur ont été décrits dans un travail antérieur. Le filament sur lequel on a décomposé l'hydrazine a été confectionné avec du fil de nickel spectral pur de 39 cm longueur et 0,3 mm diamètre. La valeur de la résistance du filament a permis de déduire la température.

Ainsi que dans notre travail antérieur³ concernant la décomposition de l'hydrazine sur du filament de fer, pour l'évaluation des paramètres cinétiques on a utilisé la méthode différentielle dont l'application a été imposée par la difficulté d'apprécier correctement le moment de début de la réaction, étant donné l'inertie thermique du filament.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Dans la figure 1, on représente quatre isothermes de décomposition de l'hydrazine conformément à la réaction :



correspondant à la pression initiale de 1,52 mm col Hg, mesurée à 0°C. En traitant ces isothermes par la méthode différentielle, on obtient une valeur de l'ordre de réaction égale à deux.

Les valeurs des constantes cinétiques correspondant aux quatre températures utilisées pendant les expériences, sont indiquées dans le tableau 1.

TABLEAU 1

La variation de la constante cinétique avec la température

$k(\text{mm col Hg} \cdot \text{s})^{-1}$	$t(^{\circ}\text{C})$
0,14	139
0,65	157
1,45	169
2,82	174

A l'aide des données du tableau 1, on a tracé en coordonnées ($\log k$, $1/T$), la droite Arrhenius (fig. 2), dont la pente et l'ordonnée en origine ont permis de calculer l'énergie d'activation E et le facteur préexponentiel A . C'est ainsi qu'on a obtenu les valeurs suivantes:

$$E = 28 \text{ Kcal/mole}$$

$$A = 1,08 \cdot 10^7 \left(\frac{\text{mole} \cdot \text{s}}{1} \right)^{-1}$$

L'étude des trois isothermes correspondant à la température de 169°C et aux pressions initiales de 0,76 ; 1,1 et 1,52 mm col Hg, (figure 3), a démontré que la valeur de l'ordre de réaction reste égale à deux.

Pour interpréter la valeur égale à deux de l'ordre de réaction, on doit tenir compte du fait que l'hydrazine se décompose, conformément à la réaction (I), avec l'accroissement du nombre de molécules.

Dans ces conditions, si on admet que le processus est contrôlé par la décomposition superficielle de l'hydrazine, on obtient l'expression suivante⁴ pour la vitesse de réaction:

$$v = k\theta_{\text{N}_2\text{H}_4}^2 \cdot \theta_0^2 \quad (1)$$

où k représente la constante cinétique, $\theta_{\text{N}_2\text{H}_4}$ — la fraction de surface recouverte de hydrazine, et θ_0 — la fraction de surface libre.

Etant donné que:

$$\theta_{\text{N}_2\text{H}_4} = \frac{b_{\text{N}_2\text{H}_4} P_{\text{N}_2\text{H}_4}}{1 + b_{\text{N}_2\text{H}_4} \cdot P_{\text{N}_2\text{H}_4} + b_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{NH}_3} + b_{\text{N}_2} P_{\text{N}_2} + b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}} \quad (2)$$

où b_{A_i} et P_{A_i} représentent le coefficient d'adsorption et la pression partielle de la substance A_i , et

$$\theta_0 = \frac{1}{1 + b_{\text{N}_2\text{H}_4} \cdot P_{\text{N}_2\text{H}_4} + b_{\text{NH}_3} P_{\text{NH}_3} + b_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{N}_2} + b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}} \quad (3)$$

l'expression de la vitesse de réaction (1) devient:

$$v = k \frac{b_{\text{N}_2\text{H}_4}^2 \cdot P_{\text{N}_2\text{H}_4}^2}{(1 + b_{\text{N}_2\text{H}_4} P_{\text{N}_2\text{H}_4} + b_{\text{NH}_3} P_{\text{NH}_3} + b_{\text{N}_2} P_{\text{N}_2} + b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2})^4} \quad (4)$$

On peut justifier la valeur égale à deux de l'ordre de réaction en admettant que l'adsorption de l'hydrazine, ainsi que celle des produits de réaction, est réduite.

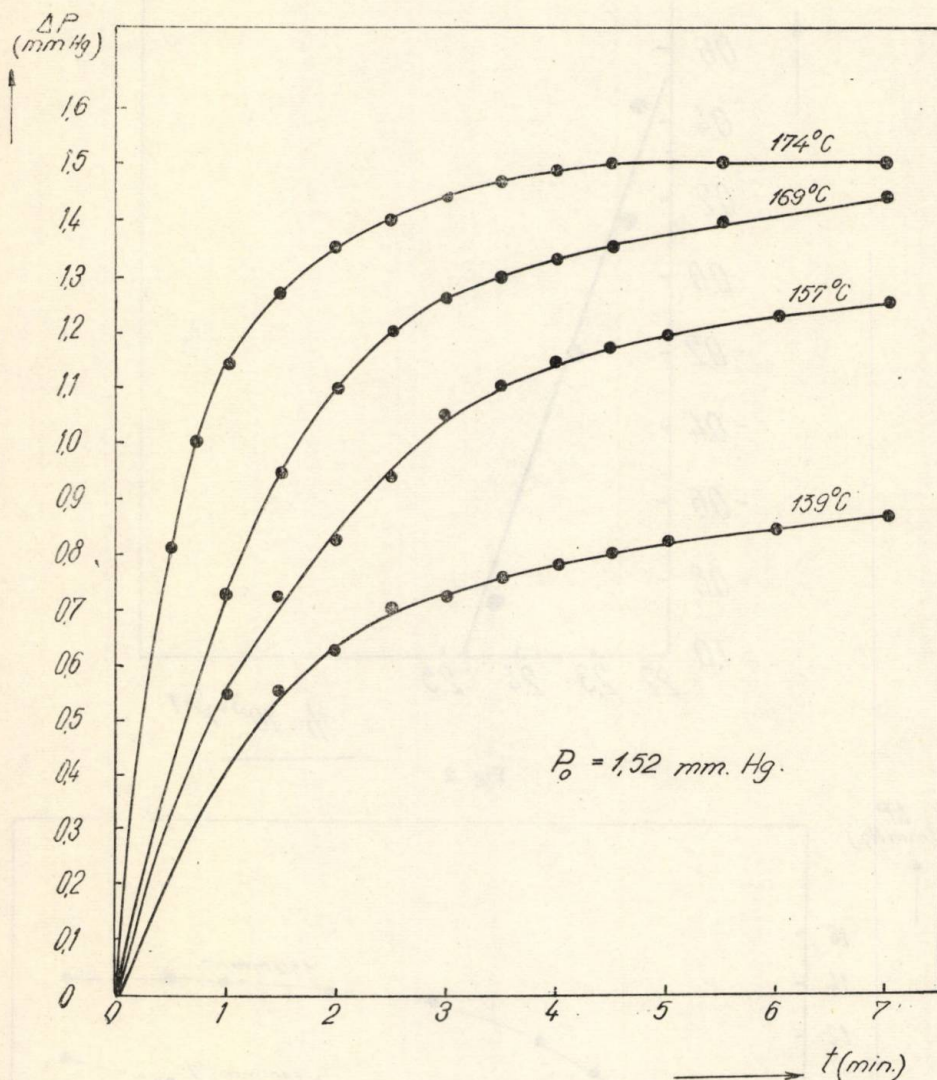


Fig. 1

Dans ces conditions, l'expression (4) de la vitesse de réaction se réduit à:

$$v = k b_{\text{N}_2\text{H}_4}^2 \cdot P_{\text{N}_2\text{H}_4}^2 \quad (5)$$

ou bien

$$v = k_2 P_{\text{N}_2\text{H}_4}^2$$

en concordance avec les données expérimentales.

La constante apparente k_2 a la signification d'un produit entre la constante cinétique réelle et le coefficient d'adsorption de l'hydrazine.

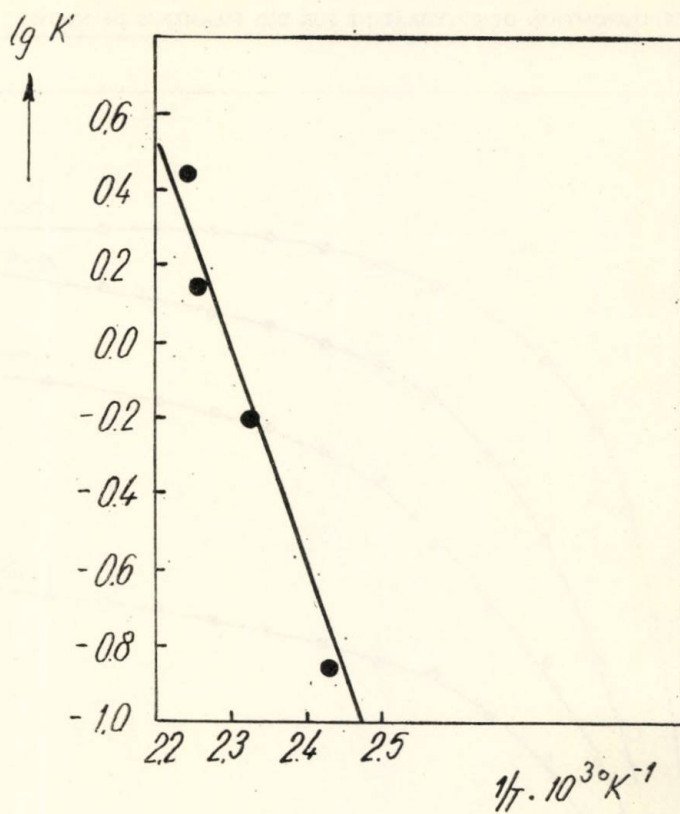


Fig. 2

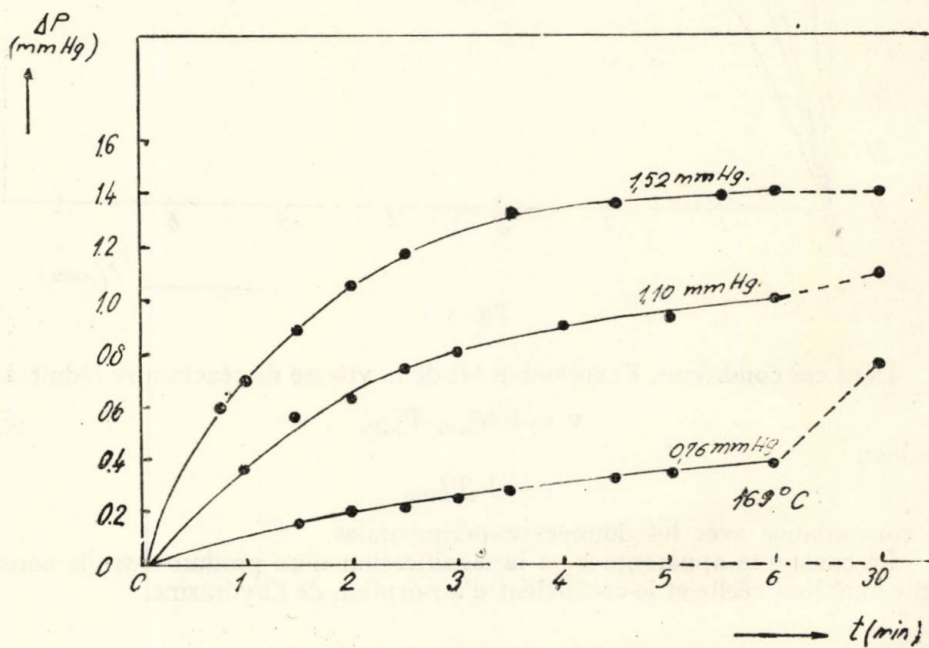


Fig. 3

CONCLUSIONS

1. On a effectué une étude cinétique de la décomposition de l'hydrazine sur des filaments de nickel.

2. En analysant les résultats obtenus à la suite du traitement des isothermes expérimentales, on a déduit que la réaction est contrôlée par la décomposition superficielle de l'hydrazine.

Chaire de théorie cinétique de la matière
et de cinétique chimique

8 — IV — 1970

BIBLIOGRAPHIE

- D. Fătu et E. Segal, Rev. Roumaine Chim. 14, 183 (1969)
D. Fătu et E. Segal, Analele Universității București, Seria Chimie XVIII (1), 17, (1969)
D. Fătu et E. Segal, Analele Universității București, Seria Chimie (sous presse)
S.L. Kiperman. „Vvedenie v kinetiku ghetorogennih kataliticeskih reacții” Moscva, Izdatelstvo Nauka 1964, p. 134

DEPENDENȚA DE TEMPERATURĂ A TENSIUNII SUPERFICIALE A SOLUȚIILOR DE ACID SELENIC

CRISTINA MANDRAVEL și MELANIA GUȚUL

În această lucrare se raportează rezultatele determinărilor tensiunii superficiale a 16 soluții apoase de diverse concentrații în acid selenic în intervalul de temperatură 20–50°C. Se discută valorile obținute în termenii tensioinactivității acidului selenic și a energiei superficiale legate.

Acidul selenic suscită interesul unor grupe de cercetători¹⁻⁴ ca solvent acid cu acțiune diferențiată. În același timp, după cum am arătat într-o lucrare precedentă⁵, este necesară estimarea unor proprietăți ale acidului pur, determinante pentru fizicochimia soluțiilor lui și caracterizarea exhaustivă a proprietăților soluțiilor apoase de acid selenic. În această ultimă direcție am determinat tensiunea superficială la 22°C a unor soluții apoase de acid selenic (proprietate importantă în examinarea mecanismului proceselor de electrod în astfel de soluții), comparînd variația acestei mărimi la soluțiile de acid selenic cu funcția analogă pentru soluțiile de acid sulfuric⁶.

În prezenta lucrare am extins acest studiu urmărind dependența de temperatură a tensiunii superficiale caracteristică soluțiilor de acid selenic.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Pentru prepararea acidului selenic concentrat, de la care s-au obținut prin diluție succesivă soluțiile studiate, s-a plecat de la 25 g H_2SeO_3 produs p.a. și 100 c.c. perhidrol p.a. urmărind metoda de sinteză descrisă de Gilberston-King⁷. Acidul obținut a fost introdus cu precauțiile necesare pentru a îndepărta absorbția umidității atmosferice, într-un stalagmometru termostatat cu o precizie de stabilizare a temperaturii de $\pm 0,02^\circ C$. Diluarea soluțiilor s-a realizat sub agitare în receptorul așezat sub stalagmometru în aceleași condiții izoterme. Din receptor se luau probe pentru analiza chimică și pentru determinarea densității. Determinarea concentrației soluțiilor s-a făcut prin titrarea unei cote cu soluție 0,1 n NaOH în prezență de metilorange, iar

densitatea s-a determinat prin metoda picnometrică, tot în condiții de termostatare.

Rezultatele determinărilor sînt prezentate în tabela 1.

DISCUȚII

Din examinarea datelor experimentale prezentate în tabela 1 se poate observa că în domeniul de temperatură cercetat variația izotermă a tensiunii superficiale cu concentrația prezintă o curbă cu două maxime.

Primul se află în domeniul concentrațiilor mici de acid selenic (și anume, pe baza reprezentărilor grafice, se poate deduce că tensiunea superficială maximă a soluțiilor apoase de acid selenic corespunde la un conținut de 6,4% H_2SeO_4). Cel de al doilea maxim este situat în domeniul concentrațiilor mari de acid selenic și anume la concentrații apropiate compoziției tetrahidratului acidului selenic (66,8% acid selenic). În timp ce primul maxim depășește în valoare absolută tensiunea superficială a solventului pur, delimitînd domeniul în care acidul selenic se manifestă ca o substanță tensioinactivă, al doilea maxim se situează sub valoarea tensiunii superficiale a apei la temperatura respectivă.

În ceea ce privește variația tensiunii superficiale cu temperatura am reprezentat valorile $\sigma = f(T)$ (v. fig. 1) pentru cele 16 soluții de diverse concentrații cercetate, cu scopul de a obține indicații despre mărimea $\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)$ care reprezintă pe de altă parte și măsura energiei superficiale legate. În dreptul fiecărei curbe este înscris numărul de ordine al soluției de concentrație dată, conform tablei 1. Se vede că în toate cazurile s-au obținut curbe descrescătoare.

Se observă din figura 1 (a și b) că soluțiile cu un conținut redus de acid selenic pînă la 3,8% manifestă o scădere liniară a tensiunii superficiale la creșterea temperaturii. Pantele dreptelor respective care dau măsura energiei superficiale legate $\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)$ variază între 0,12—0,23 dyn. cm⁻¹ grad⁻¹. Pe măsura măririi concentrației de acid selenic funcția $\sigma = f(T)$ își schimbă caracterul nemai fiind liniară și curbele sînt din ce în ce mai abrupte. Scăderea tensiunii superficiale este mai rapidă și abaterea de la liniaritate maximă în cazul soluțiilor ce delimitează cel de al doilea maxim al variației $\sigma = f(c)$. În acest caz atît în straturile interioare ale soluției cît și în cel superficial coordonarea și în consecință compensarea forțelor cohezive corespunde existenței asociatelor cu tetrahidrat. Acest rezultat concordă cu observațiile experimentale ale lui Morgan și Davis⁸ pentru soluțiile acidului sulfuric numai că în acest caz abaterea maximă corespundea compoziției trihidratului acidului sulfuric. Dar avînd în vedere volumul molar aparent mai mare la acid selenic⁹ decît la acid sulfuric și faptul că dintre hidrații acidului selenic tetrahidratul se caracterizează printr-o remarcabilă stabilitate, rezultatele obținute de noi experimental sînt justificabile teoretic.

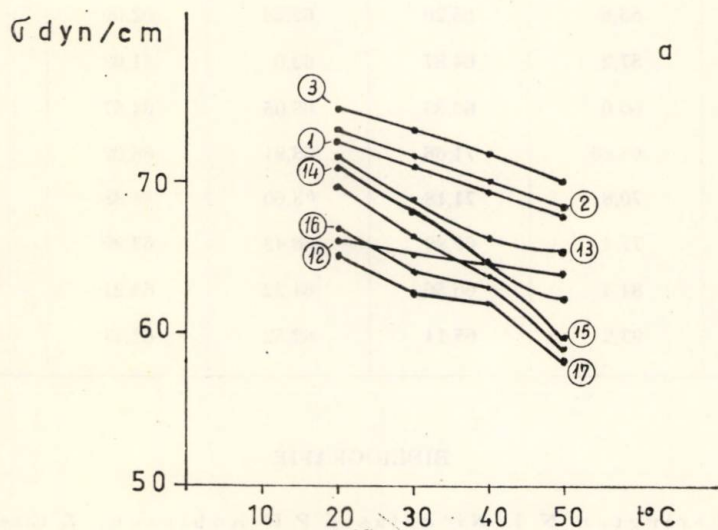
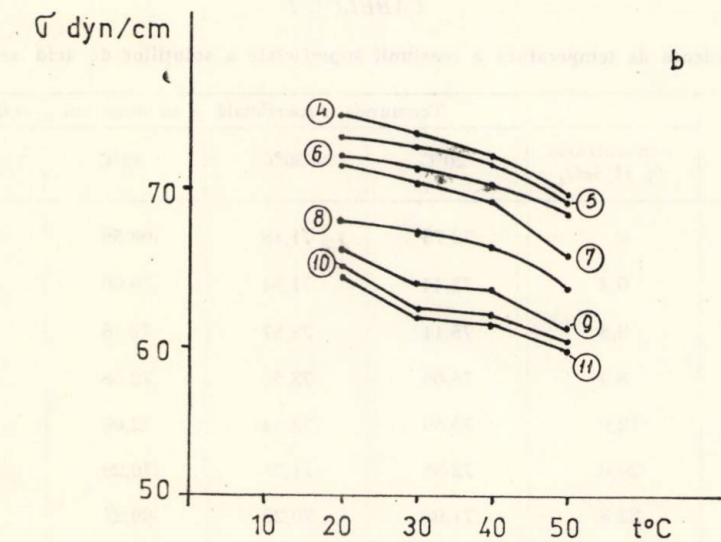


Fig. 1

TABELUL 1

Dependența de temperatură a tensiunii superficiale a soluțiilor de acid selenic

Nr. crt.	concentrație % H/SeO ₄	Tensiunea superficială σ în dyne/cm $\pm 0,05$			
		20°C	30°C	40°C	50°C
1	0	72,75	71,18	69,56	67,91
2	0,4	73,44	71,84	70,00	68,59
3	3,8	75,11	73,57	72,18	70,22
4	8,4	75,09	73,56	72,08	69,80
5	12,0	73,50	73,44	72,00	69,60
6	20,0	72,35	71,35	70,29	68,45
7	22,8	71,98	70,29	69,25	65,72
8	37,6	68,15	67,29	66,65	63,49
9	46,60	66,18	64,05	63,64	61,41
10	53,6	65,20	62,28	62,00	60,42
11	57,2	64,87	62,0	61,63	60,05
12	60,0	66,33	65,05	64,57	64,05
13	68,86	71,66	68,91	66,02	65,85
14	70,8	71,18	63,60	64,88	62,17
15	77,4	69,99	66,43	63,99	59,30
16	84,4	66,56	64,32	63,21	59,02
17	93,2	65,14	62,52	62,17	58,36

BIBLIOGRAFIE

1. G. Hetherington N.J. Nickolas și P.I. Robinson: *J. Chem. Soc.* **1955**, 3141.
2. G. Hetherington și N. Robinson: *J. Chem. Soc.* **1955**, 4041
3. S. Wasif și Maher M. Nour: *J. Chem. Soc.* **1969**, 474
4. S. Wasif: *J. Chem. Soc.* **1967**, 142
5. C. Mandravel și M. Guțul: *St. Cerc. Chim.* **12**, 885 (1967)
6. C. Mandravel și M. Guțul: *Rev. Roum. Chim.* (în curs de publicare)
7. L. Gilberston și E. King: *J. Amer. Chem. Soc.* **58**, 180 (1936)
8. J. Morgan și E. Davis: *J. Amer. Chem. Soc.* **38**, 556 (1916)
9. S. Wasif: *J. Chem. Soc.* **1964**, 1934

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ РАСТВОРОВ СЕЛЕНОВОЙ КИСЛОТЫ

Краткое содержание

В этой работе сообщаются результаты измерения поверхностного натяжения у 16-ых водных растворов разных концентрации селеновой кислоты в температурной области от 20-50°C.

Полученные значения поверхностного натяжения интерпретируются в терминах капиллярной неактивности селеновой кислоты и поверхностной связанной энергии.

LA DÉPENDENCE DE TEMPERATURE DE LA TENSION SUPERFICIÉLLE AUX SOLUTIONS D'ACIDE SÉLÉNIQUE

Résumé

Dans ce travail on réporte les résultats des déterminations de la tension superficielle des 16 solutions aqueuses, des diverses concentrations d'acide sélénique dans l'intervall de temperature du 20°—50°C. On discute les valeurs obtenus dans le termes de la tensioinactivité d'acide sélénique et de l'énergie superficielle accolée.

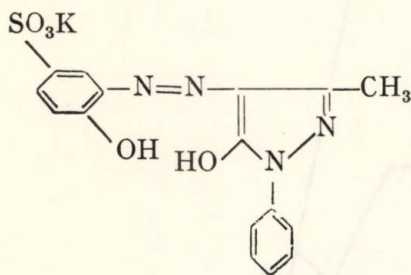
STUDIUL SPECTROFOTOMETRIC AL REACȚIEI Mo (VI) CU UN DERIVAT AZOPIRAZOLONIC

GR. POPA, V. DUMITRESCU, N. DUMITRESCU și C. GREFF

Lucrarea prezintă studiul spectrofotometric al reacției Mo(VI) cu un nou derivat azopirazononic și anume sarea de potasiu a acidului 3'-metil-1'-fenil-pirazolon-5'-il-4'-azobenzen-2-hidroxi-5-sulfonic. Pe baza acestui studiu s-a propus o metodă de determinare spectrofotometrică a Mo (VI) ce permite determinarea acestui element între limitele de concentrație de 1–10 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$. S-a stabilit raportul stoechiometric de combinare și constanta de instabilitate a compusului.

Molibdenul formează în soluții diluate cu reactivii organici ce conțin în moleculă două grupări —OH în poziția orto față de gruparea azo, complecși intens colorați. [1, 2, 3,] Formarea acestor complecși este influențată de mediul de reacție utilizat [4].

În lucrarea de față se studiază reacția Mo(VI) cu un nou derivat pirazononic și anume: sarea de potasiu a acidului 3'-metil-1'-fenil-pirazolon-5'-il-4'-azobenzen-2-hidroxi-5-sulfonic (I)



(I)

PARTEA EXPERIMENTALĂ

a) Aparatură: determinările spectrofotometrice au fost efectuate pe un spectrofotometru Bekman D.B.

b) Reactivi utilizați:

— soluție de molibdat de amoniu cu un conținut de 1000 μg Mo(VI)/ cm^3 .

- soluție de reactiv 0,2% în apă.
 - soluție de HCl 0,05 m.
- c) Modul de lucru :

STUDIUL VARIĂȚIEI EXTINCȚIEI ÎN FUNCȚIE DE LUNGIMEA DE UNDĂ

Din soluția inițială de molibdat de amoniu s-a preparat o soluție cu un conținut de $100 \mu\text{g Mo(VI)}/\text{cm}^3$.

Determinările s-au efectuat folosind baloane cotate de 25 cm^3 în care s-au pipetat $2,5 \text{ cm}^3$ soluție de molibdat de amoniu ($100 \mu\text{gMo}/\text{cm}^3$), 5 cm^3 HCl 0,05n, $2,2 \text{ cm}^3$ soluție de reactiv și restul alcool etilic.

În figura 1 se dă spectrul de absorbție al compusului de Mo(VI) cu reactivul (I). Din această figură se constată că lungimea de undă la care compusul absoarbe cel mai mult este de 510 nm .

STUDIUL INFLUENȚEI CONCENTRAȚIEI DE HCl ȘI REACTIV

În baloane de 25 cm^3 s-au adăugat $2,5 \text{ cm}^3$ soluție de molibdat ($100 \mu\text{g Mo}/\text{cm}^3$), cantități variabile de HCl 0,05 n și $2,2 \text{ cm}^3$ soluție de reactiv, completându-se la semn cu alcool etilic.

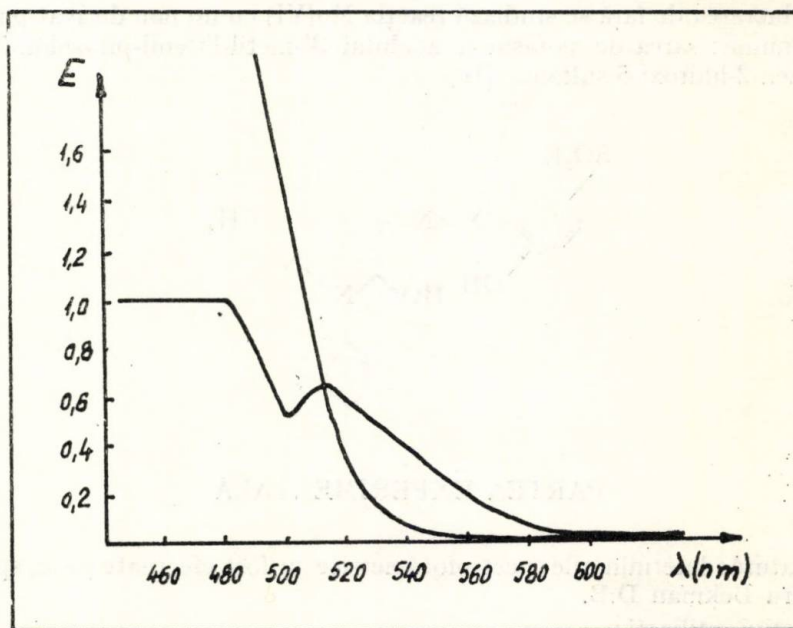


Fig. 1

Din figura 2 se observă că un volum de 5 cm³ HCl 0,05 n este cel mai indicat pentru efectuarea determinărilor. S-a observat că în aceleași condiții de lucru, însă variind cantitatea de reactiv 0,2 %, extincția rămâne aproximativ constantă la un volum de 2 cm³ soluție reactiv 0,2 %.

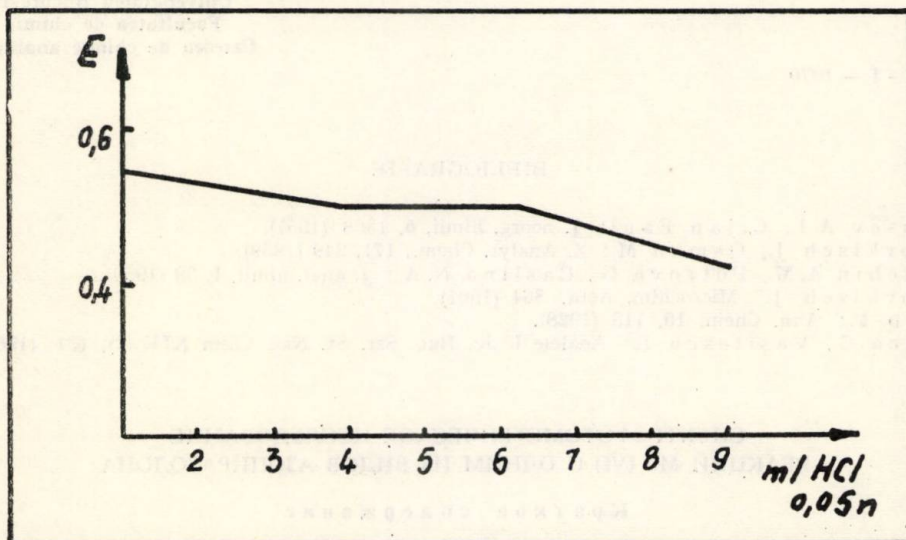


Fig. 2

STUDIUL VARIĂȚIEI EXTINCȚIEI ÎN FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIA ÎN MO (VI)

Lungimea de undă la care s-au efectuat determinările a fost de 530 nm, și nu 510 nm, deoarece la această lungime de undă reactivul absoarbe mai puțin decât compusul.

În tabelul nr. 1 se dau valorile obținute la această lungime, utilizând diverse concentrații de Mo(VI).

Din acest tabel se constată că metoda permite determinarea de la 1—10 μg/cm³ de Mo(VI) ($\epsilon_{530} = 4223$)

TABELUL 1

STUDIUL COMPOZIȚIEI COMPUSULUI MO (VI) CU REACTIVUL (I)

μg Mo/cm ³	E_1^{530} cm
1	0,044
2	0,087
4	0,173
8	0,344
10	0,426
12	0,506

Pentru determinarea raportului stoechiometric s-a folosit metoda variațiilor continue a lui P. Job [5], iar a constantei de instabilitate metoda C. Luca [6].

S-a constatat că raportul stoechiometric de combinare este de 1 : 1, iar valoarea constan-

tei de instabilitate calculată ca medie a trei serii de determinări este : $K = 4,88 \cdot 10^{-4}$.

Wolframul nu împiedică determinările în raportul de 1 : 1.

Universitatea București
Facultatea de chimie
Catedra de chimie analitică

12 — I — 1970

BIBLIOGRAFIE

- Busev A.I., Cijan Fani: J. neorg. himii, **6**, 1308 (1961).
Korkisch J., Osman M.: Z. Analyt. Chem., **171**, 349 (1959).
Luchin A.M., Petrova G., Caslina N.A.; J. anal. himii, **1**, 39 (1959).
Korkisch J.: Microchim. Acta, 564 (1961).
Job P.: Ann. Chem. **10**, 113 (1928).
Luca C., Vasilescu I.: Analele Univ. Buc. Ser. St. Nat. Chim XIV (2), 131 (1965)

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ Мо (VI) С ОДНИМ ИЗ ВИДОВ АЗОПИРАЗОЛОНА

Краткое содержание

В этой работе спектрофотометрическим методом представлена реакция Мо (VI) с новым видом азопиразолонa, а именно: калиевая соль 3'-метил-1'-фенилпиразолон-5'-ил-4'-азобензен-2-гидрокси-5 сульфоник.

На основании этого исследования был предложен метод спектрофотометрического определения Мо (VI) что позволяет определения этот элемент в концентрации от 1 до 10 $\mu\text{г/мл}$.

Было установлено стехиометрическое соотношение и постоянная неустойчивость продукта.

THE SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF THE Mo (VI) WITH A NEW AZOPYRAZOLONE DERIVATIVE

Abstract

The present paper deals with the spectrophotometric study of the Mo(VI) reaction with a new azopyrazolon derivative namely: kalium salt of 3'-metil-1'-fenil-pirazonon-5'-il-azobenzen-2-hidroxi-5 -sulfonic acid.

Based on this study, it was proposed a method for the spectrophotometrical determination of Mo (VI) permeting the determination of this element in the $10 \mu\text{g/m}^3$ range

It was established the stoichiometric ratio and the instability constant of the compound

SINTEZE ÎN CLASA DIBENZ-p-DIOXINULUI

SINTEZA UNOR ANIME ÎN CLASA DIBENZ-p-DIOXINULUI

I. BACIU, D. MARIN și E. POPESCU

S-au sintetizat 4 noi amine în clasa dibenz-p-dioxinului: 2-(aminometil)-dibenz-p-dioxin, β -(2-dibenz-p-dioxinil)-etilamina, — α -(2-dibenz-p-dioxinil)-etilamina și α -(2-dibenz-p-dioxinil) propilamina.

A fost deasemeni obținut 2-formil dibenz-p-dioxinul pe o nouă cale.

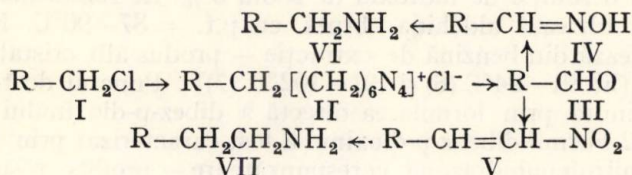
În clasa dibenz-p-dioxinului au fost sintetizate până în prezent un număr mic de amine și dintre acestea, numai compuși cu gruparea amino legată direct de nucleu (1—3). Din acest motiv, precum și datorită acțiunii fiziologice importante pe care o prezintă o serie de amine heteroaromatice am sintetizat o serie de noi amine din clasa dibenz-p-dioxinului, în care funcțiunea amino este grefată în catena laterală.

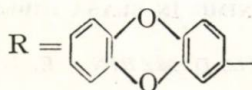
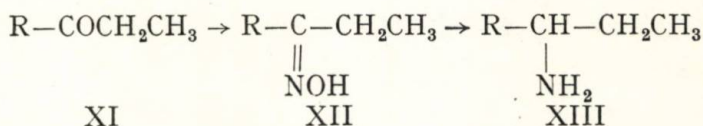
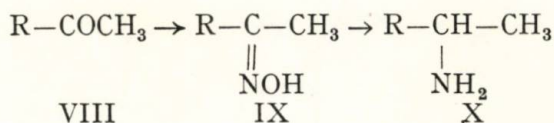
Metoda generală de obținere a acestor amine a constat în reducerea cu LiAlH_4 a unor oxime și nitroderivați.

S-au folosit ca substanțe de bază în aceste sinteze 2-formil-dibenz-p-dioxinul (III) sintetizat printr-o reacție Sommellet din 2-clormetildibenz-p-dioxin (I), 2-acetil-dibenz-p-dioxinul (VIII) și 2-propionildibenz-p-dioxinul (XI), obținute prin acetilarea, respectiv propionarea directă a dibenz-p-dioxinului (4—5).

De la 2-formil-dibenz-p-dioxin au fost obținute oxima corespunzătoare (IV) și 2-(2-nitro-vinil)-dibenz-p-dioxinul (V) iar de la aceștia, prin reducere cu hidrură de Li și Al au fost obținute 2-(aminometil)-dibenz-p-dioxinul (VI) și respectiv β -(2-dibenz-p-dioxinil)-etilamina (VII).

După transformarea 2-acetil-dibenz-p-dioxinului (VIII) și respectiv 2-propionil-dibenz-p-dioxinului (XI) în oximele corespunzătoare (IX și XII) urmată de reducerea acestora cu hidrură de Li și Al, se obțin α -(2-dibenz-p-dioxinil)-etilamină (X) și respectiv α -(2-dibenz-p-dioxinil) - propilamina (XIII)





Spectrele I.R. confirmă structura compușilor sintetizați.

În concluzie în această lucrare sînt prezentate sintezele a patru amine noi din clasa dibenz-p-dioxinului, cu scopul de a urmări activitatea fiziologică a acestor compuși în funcție de poziția grupării amino în catenă laterală și de mărimea acestei catene, precum și obținerea 2-formil-dibenz-p-dioxinului printr-o nouă metodă.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Obținerea 2-clorometil-dibenz-p-dioxinului (I)

S-a lucrat după H. Gilman și J. J. Dietrich. (6) Produs alb-cristalin, cu p.t. 110–112°C. Rdt. 15%.

Sinteza 2-formil-dibenz-p-dioxinului (III).

Se dizolvă 5 gr. 2-clorometil-dibenz-p-dioxin (I) în 100 ml. cloroform anhidru, se adaugă 4 gr. urotropină și se refluxează slab pe baie de apă timp de 2 ore. Se răcește și se filtrează la trompă sarea de urotropină (II) — produs alb cu p.t. = 199–201°C. Rdt. = 7,5 gr. Întreaga cantitate de compus (II) se introduce în 75 ml. soluție de acid acetic — apă (1 : 1) adus în prealabil la un pH de 3–3,5 cu o soluție de hidroxid de sodiu 5%. Se refluxează două ore, se răcește și se filtrează aldehida brută cu p.t. = 87–90°C. Rdt. = 2,8 gr. Se recristalizează din benzină de extracție — produs alb cristalin cu p.t. = 98–99°C. [lit. 91–94°C (6) și 101–102°C (7)]. Punctul de topire mixt cu aldehida obținută prin formilarea directă a dibenz-p-dioxinului (7), nu a dat depresiune. 2-Formil-dibenz-p-dioxinul a fost caracterizat prin transformarea sa în 2,4-dinitrofenilhidrazona corespunzătoare — produs roșu, cu p.t. =

= 298—300°C [lit. 300—301°C (6)], în oxima (IV) și 2-(2-nitrovinil) derivatul corespunzător. (V), compuși identici cu cei descriși în literatură (7).

Spectru I.R.

$\nu_{\text{C}} = 0 \dots \dots \dots 1698 \text{ cm}^{-1}$

Obținerea 2-dibenz-p-dioxin aldoximei (IV)

S-a lucrat după (7) folosind 2 gr. formil dibenz-p-dioxin. Produs cristalin cu p.t. = 192—193°C (din alcool etilic) Rdt. = 1,6 gr.

Obținerea 2- (2-nitrovinil) -dibenz-p-dioxinului (V)

S-a lucrat după (7) pornind de la 2 gr. de 2-formil-dibenz-p-dioxin. Produs cristalin de culoare galbenă, cu p.t. = 158—160°C (din benzen). Randament 1,7 gr.

Sinteza 2-(aminometil)-dibenz-p-dioxinului (VI)

Se suspendă în 25 ml. eter anhidru 0,5 gr. LiAlH_4 și se picură 1 gr oximă dizolvată în 20 ml. eter. Se refluxează apoi încă o oră pe baie de apă. Amestecul de reacție se toarnă într-un amestec de apă și gheață. Se filtrează pe pîlnie Büchner, se spală $\text{Al}(\text{OH})_3$ cu eter și se separă apoi stratul eteric care se usucă pe Na_2CO_3 anhidru. În soluția eterică se barbotează un curent de HCl. Precipită clorhidratul aminei, un produs alb-gălbui din care se pune în libertate amină, prin tratare cu soluție de NH_4OH la rece. Se recrystalizează din soluție alcool etilic — apă (1 : 1). Produs alb cu p.t. = 144—146°C.

Analiză pentru $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$

calculat

N% 6,57

găsit

6,17

Spectrul I. R. (sub formă de clorhidrat)

$\nu_{\text{NH}} \dots \dots \dots 3465 \text{ cm}^{-1}$

Sinteza β -(2-dibenz-p-dioxinil)-etilaminei (VII)

S-a lucrat analog ca în sinteza precedentă, utilizînd 1 gr. 2-(2-nitrovinil)-dibenz-p-dioxin, 1 gr. LiAlH_4 în 50 ml. eter anhidru. Clorhidratul aminei se recrystalizează din apă. Produs alb micro-cristalin, cu p.t. = 285—287°C (cu descompunere)

Analiză pentru $C_{14}H_{13}O_2N$

calculat
N % 5,31

găsit
5,12

Spectrul I.R.

ν_{NH}3465 cm^{-1}

Obținerea 2-acetildibenz-p-dioxinului (VIII).

S-a lucrat după G. Vasiliu și I. Baciș (4). Produs cristalin, alb-sidefiu, cu p.t. = 133–134°C. Randament = 46 %

Obținerea 2-dibenz-p-dioxin acetiloximei (IX)

S-a lucrat după (4). Produs alb-cristalin cu p.t. = 175–176°C. Randament = 87 %.

Sinteza α -(2-dibenz-p-dioxinil)-etilaminei (X)

Se suspendă 1,5 gr. $LiAlH_4$ în 50 ml. eter anhidru și se picură sub agitare 3,5 gr. 2-acetil-dibenz-p-dioxinoximă (IX) dizolvată în 200 ml. eter timp de o oră. Se refluexază apoi pe baie de apă încă 30 minute. Produsul de reacție se prelucrează analog ca la compusul (VI). Clorhidratul aminei se recrystalizează din apă. Produs alb microcristalin cu p.t. = 236–238°C (cu descompunere). Amina e pusă în libertate prin tratarea clorhidratului cu o soluție de NH_3 . P.T. = 164–166°C (din alcool metilic — apă)

Analiză pentru $C_{14}H_{14}ONCl$

calculat
N % 5,31

4,95

găsit

Spectrul I.R.

ν 3420 cm^{-1}

Obținerea 2-propionil -dibenz-p-dioxinului (XI)

S-a lucrat după (5). Produs alb-sidefiu cu p.t. = 83–85°C (din alcool etilic) Randament 52 %.

Spectrul I.R.

ν_{NH}1690 cm^{-1}

Obținerea 2-propionil dibenz-p-dioxinoximei (XII)

S-a lucrat după (5). Produs alb cristalin cu p.t. = 155–157°C (din alcool etilic) Rdt. = 84%

Sinteza α -(2-dibenz-p-dioxinil) propil aminei (XIII)

S-a lucrat analog cu compusul (VI) folosind 1,5 gr. oximă, 0,5 gr. LiAlH_4 în 75 ml. eter anhidru. Clorhidratul obținut are p.t. = 208–209°C (din apă). Amina se pune în libertate prin tratarea clorhidratului cu o soluție de NH_3 obținându-se microcristale cu p.t. = 148–150°C (din alcool metilic-apă)

Analiză pentru $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{NCl}$

calculat		găsit
N%	5,08	5,08

Spectrul I.R.

ν_{NH}3450 cm^{-1}

BIBLIOGRAFIE

1. H. W. Hillyer J. Amer. Chem. Soc. 26, 366 (1901)
2. M. Tomița J. Pharm. Soc. Japan 55, 1060–67 (1935) C.A. 31, 6661 (1937).
3. M. Tomița J. Pharm. Soc. Japan 65, 8–10 (1945) C.A. 32, 8426–27 (1938).
4. G. Vasiliu și I. Baciú Revista de Chimie 1968, 706–708.
5. G. Vasiliu și I. Baciú, Revista de chimie 1971, 6
6. H. Gilman și J. J. Dietrich, J. Org. Chem. 22, 1403-6 (1957)
7. G. Vasiliu și I. Baciú, Analele Univ. București. Seria Chimie Anul XV, 126. (1966)

Catedra de chimie organică
Facultatea de chimie

23 – XII – 1969

СИНТЕЗЫ НОВЫХ АМИН В КЛАССЕ ДИБЕНЗ — p — ДИОКСИНА

Краткое содержание

В классе дибенз — p — диоксина синтезировали четыре новых амин:
2 — /Аминометил/ — дибенз — p — диоксин, β — /2 — дибенз — p — диоксинил/ — этилам-

ина, α — /2 — дибенз — р — диоксинил/ — этиламина и α — /2 — дибенз — р — диоксинил/ — пропиламина — 2 — Формилдибенз — р — диоксин был получен новым методом.

HERSTELLUNG VON AMINEN DER DIBENZO-P-DIOXIN CLASSE

Zusammenfassung

Es wurden 4 Amine der Dibenzo-p-dioxin Classe synthetisiert: 2-(Aminomethyl)-dibenzo-p-dioxin, β -(2-Dibenzo-p-dioxinyl)-ethylamina, α -(2-Dibenzo-p-dioxinyl)-ethylamina und α -(2-Dibenzo-p-dioxinyl)-propilamina.

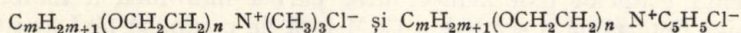
2-Formildibenzo-p-dioxin wurde nach einer neuen Methode erhalten.

SUBSTANȚE TENSIO-ACTIVE CATIONICE DE TIPUL HALOGENURILOR DE ALCHIL-ETER-TRIMETILAMONIU ȘI ALCHIL-ETER-PIRIDINIU

IV. SINTEZA ȘI PROPRIETĂȚILE FIZICE ALE CLORURILOR DE N-OCTIL, N-DECIL ȘI N-HEXADECIL-TRIMETILAMONIU ȘI PIRIDINIU

ILIE MÂNDRU

Au fost sintetizate clorurile cuaternare de achil-polioxietilen-trimetilamoniu și alchil-polioxietilen-piridiniu avînd ca radical alchil n-octil, n-decil și n-hexadecil, de tipul:



unde $n = 0; 1$ și 2 . Au fost raportate proprietățile fizice și datele analitice. Aceste săruri de amoniu și piridiniu sînt solide cristaline, albe, foarte higroscopice. Punctele de topire scad cu creșterea numărului de grupe oxietilenice pentru ambele serii, iar punctele de topire ale sărurilor de amoniu sînt mult mai ridicate decît a sărurilor de piridiniu corespunzătoare. Aceste substanțe sînt ușor solubile în apă formînd micle de asociație și sînt superficial active micșorînd tensiunea superficială pînă la 43 dyn/cm. Prezența grupelor oxietilenice aduce unele modificări în capacitatea de formare a micelilor.

După cum este cunoscut din literatura de specialitate, sărurile cuaternare de amoniu și piridiniu avînd o catenă hidrocarbonată mai mare de opt atomi de carbon, sînt superficial active, acumulîndu-se la interfețe, iar în soluții apoase formează asociate supramoleculare numite micle de asociație.

Teoriile [1—3] care au căutat să explice formarea micelilor de asociație iau în considerație doi factori principali: scăderea de energie liberă datorită transferului catenelor hidrocarbonate din mediul apos și asocierea acestora cu formarea unui mediu nepolar în același timp avînd loc, în cazul surfactanților ionici, mărirea repulsiilor electrostatice între grupele ionice prin concentrarea lor pe suprafața micelilor. Echilibrul între cei doi factori este caracterizat prin apariția micelilor de asociație care are loc la o anumită concentrație numită concentrație critică micelară (CCM).

Surfactanții ionici cu același lanț alchilic dar cu grupe ionice diferite prezintă CCM diferite, CCM fiind influențată și de natura contraionilor. Evaluarea rolului diverselor grupe ionice nu se poate face deocamdată decît calitativ, deoarece intervin atît efecte sterice cît și interacții specifice capacității diferite de modificare a structurii apei atît pentru ionii superficiali activi cît și pentru contraioni.

Într-o lucrare anterioară [4] am studiat influența pe care o aduce introducerea unei sau a mai multor grupe oxietilenice $-OCH_2CH_2-$ între partea hidrofobă (alchilică) a moleculelor amfifile și grupa ionică, în cazul sărurilor de piridiniu și trimetilamoniu.

Se cunoaște din studiile [5] privind micelizarea surfactanților neionici că grupele oxietilenice au caracter hidrofil datorită capacității oxigenului eteric de a se hidrata conferind solubilitate acestor surfactanți.

Deci, prezența grupelor oxietilenice în compuși de tipul:



poate fi privită ca o modificare a naturii grupelor hidrofile față de sărurile clasice dar în același timp și ca o întrerupere a continuității catenei hidrocarbonate de către oxigenul eteric.

În această lucrare s-au sintetizat mai mulți compuși de tipul amintit anterior cît și sărurile de piridiniu corespunzătoare cu scopul studierii comportării lor la micelizare și pentru a analiza rolul grupelor oxietilenice.

Într-o lucrare anterioară [6] s-a raportat sinteza clorurilor de dodecil-polioxietilentrimetilamoniu și dodecil-polioxietilnipiridiniu, aceste substanțe prezentînd o comportare caracteristică din punct de vedere coloidal, după cum s-a arătat recent [4].

Prezența grupelor oxietilenice între partea hidrofobă a moleculelor și grupa ionică determină o scădere a CCM față de compuși fără aceste grupe, iar relațiile matematice stabilite anterior [7—9], privind variația CCM cu numărul atomilor de carbon, nu mai sînt respectate în cazul compușilor de tipul halogenurilor de alchil-eter-trimetilamoniu sau piridiniu.

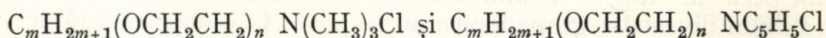
În aceeași lucrare s-a propus modificarea ecuației Klevens [8] astfel:

$$\lg CCM = A - B(m + \Sigma HV)$$

în care A și B sînt două constante pentru o serie omoloagă dată, m este numărul atomilor de carbon din partea hidrofobă a moleculei, iar ΣHV reprezintă suma valorilor hidrofobe atribuite grupelor cuprinse între grupa hidrofobă și cea ionică. Valoarea hidrofobă a fost definită ca numărul atomilor de carbon care produc aceeași micșorare a CCM ca și grupele oxietilenice. Pentru compuși din seria clorurilor de dodecil-trimetilamoniu și piridiniu s-au determinat următoarele valori hidrofobe: pentru prima grupă oxietilenică 1,5 atomi de carbon iar pentru a doua grupă oxietilenică 0,35 atomi de carbon.

Prin atribuirea acestor valori hidrofobe grupelor oxietilenice ele sînt considerate formal ca făcînd parte din grupa hidrofobă a moleculei și contribuind astfel la modificarea CCM prin mărirea lungimii părții hidrofobe.

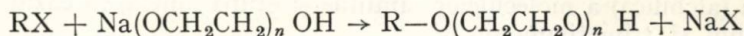
Pentru a pune în evidență aportul grupelor oxietilenice la lungirea părților hidrofobe este necesar să se studieze și influența lungimii radicalilor alchilici asupra valorilor hidrofobe stabilite anterior. În acest sens au fost sintetizați compuși de tipul:



unde $m = 8, 10$ și 16 adică octil, decil și hexadecil, iar $n = 0; 1$ și 2 .

Sinteza acestor compuși s-a realizat prin următoarele etape:

— obținerea alchil-monoeter-etilenglicolilor prin sinteză Williamson din halogenuri de alchil și sarea monosodică a etilenglicolului



- transformarea alchil-monoeter-etilenglicolului în halogenura corespunzătoare;
- cuaternizarea halogenurii corespunzătoare cu trimetilamină sau piridină.

REZULTATE EXPERIMENTALE

În tabela 1 sînt date constantele fizice și analitice ale clorurilor sintetizate. Menționăm că clorurile simple de octil, decil și hexadecil sînt cunoscute în literatură, în acest tabel au fost trecute pentru comparație.

TABELUL 1

Compusul	P.f., °C 3 mm Hg	n_D^{25}	Analiza clorului	
			Găsit	Calculat
$C_8H_{17}Cl$	42—44	1,4343	23,80	23,91
$C_8H_{17}(OCH_2CH_2)Cl$	71—73	1,4352	18,23	18,44
$C_8H_{17}(OCH_2CH_2)_2Cl$	106—108	1,4413	14,78	15,01
$C_{10}H_{21}Cl$	74	1,4352	19,90	20,11
$C_{10}H_{21}OCH_2CH_2Cl$	97—98,5	1,4398	15,98	16,10
$C_{10}H_{21}(OCH_2CH_2)_2Cl$	128—129	1,4438	13,35	13,35
$C_{16}H_{33}Cl$	145—148	1,4446	13,56	13,62
$C_{16}H_{33}OCH_2CH_2Cl$	152—154	1,4498	11,68	11,66
$C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_2Cl$	193—196	1,4536	10,15	10,19

Clorurile sintetizate au fost transformate în sărurile cuaternare de amoniu sau piridiniu prin încălzirea în tub închis cu un exces de 15% trimetil-amină sau piridină în prezența unui gaz inert. Se obțin produse solide care se purifică prin recristalizare din acetonă sau amestecuri de acetonă și eter de petrol. Deoarece aceste produse au fost utilizate pentru studii de micelizare purificarea s-a continuat pînă la dispariția minimumului pe curba tensiunii superficiale funcție de concentrație în jurul CCM și pînă la constanța punctelor de topire.

Punctele de topire și datele analitice ale produselor sintetizate sînt date în tabela 2.

Au mai fost sintetizate clorurile de octil-monooxietilen-, și octil-dioxi-etilen-piridiniu care au puncte de topire sub temperatura camerei. Nu s-a reușit o purificare suficient de bună deși s-a încercat recristalizarea lor la temperaturi mai joase, și din cauza rezultatelor analitice neconcludente aceste substanțe nu au fost trecute în acest tabel.

Analizele de clor, atît pentru derivații halogenați cît și pentru sărurile cuaternare, au fost efectuate prin metoda Schöniger [10] prin arderea substanței pe fir de platină în atmosferă de oxigen și titrarea potențiometrică a ionilor de clor folosind un electrod indicator de Ag-AgCl.

Din tabela 2 se constată în primul rînd o diferență netă între punctele de topire ale clorurilor de amoniu și cele de piridiniu, primele avînd puncte de

TABELUL 2

Compusul	Analiza de clor		Analiza de azot		P.t., °C
	Găsit	Calculat	Găsit	Calculat	
$C_8H_{17}N(CH_3)_3Cl$	17,02	17,11	6,82	6,75	95—96
$C_8H_{17}OCH_2CH_2N(CH_3)_3Cl$	13,98	14,12	5,50	5,56	83—85
$C_8H_{17}(OCH_2CH_2)_2N(CH_3)_3Cl$	11,92	12,01	4,67	4,74	67—68
$C_{10}H_{21}NC_5H_5Cl$	13,65	13,89	5,50	5,48	54,5—55
$C_{10}H_{21}OCH_2CH_2NC_5H_5Cl$	11,63	11,85	4,62	4,67	44—44,5
$C_{10}H_{21}(OCH_2CH_2)_2NC_5H_5Cl$	10,20	10,33	4,02	4,08	37,5—38
$C_{10}H_{21}N(CH_3)_3Cl$	14,85	15,07	6,02	5,94	242
$C_{10}H_{21}OCH_2CH_2N(CH_3)_3Cl$	12,55	12,70	4,93	5,01	201
$C_{10}H_{21}(OCH_2CH_2)_2N(CH_3)_3Cl$	10,90	10,97	4,28	4,33	167
$C_{16}H_{33}NC_5H_5Cl$	10,40	10,45	4,10	4,12	88,4—89
$C_{16}H_{33}OCH_2CH_2NC_5H_5Cl$	9,32	9,25	3,78	3,65	68,5
$C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_2NC_5H_5Cl$	8,23	8,30	3,21	3,27	61—62

topire mult mai ridicate. De asemenea se constată o scădere a punctelor de topire prin introducerea grupelor oxietilenice.

Se poate face o comparație interesantă între $C_{16}H_{33}NC_5H_5Cl$ cu p.t. 89°C și $C_{10}H_{21}(OCH_2CH_2)_2NC_5H_5Cl$, cu aproape aceeași masă moleculară, care are însă pt. 38°C.

Atît clorurile de piridiniu cît și cele de trimetilamoniu sintetizate sînt puternic higroscopice, aceasta scade însă cu creșterea radicalului alchilic.

Comportarea la micelizare și proprietățile superficiale ale substanțelor sintetizate vor fi comunicate într-o altă lucrare.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

1. Prepararea alchil-monoeterglicolilor și a clorurilor lor.

n-Octil, n-decil și n-hexadecil-monoeterii etilen- și dietilen-glicolilor s-au preparat astfel: în opt moli de glicol, proaspăt distilat, acoperit cu un strat de petrol ușor, se adaugă în porțiuni mici, un mol de sodiu metallic. Pentru dietilen-glicol a fost necesară o ușoară încălzire la 50—60°C pentru mărirea vitezei de reacție. La sfîrșitul reacției petrolul este îndepărtat și se adaugă un mol de clorură de alchil. Amestecul, sub o bună agitare, se încălzește la 150°C, timp de 3 ore. După răcirea amestecului se separă NaCl formată prin decantare. Alchil-monoeterul glicolului se separă prin extracție cu eter de petrol. Se evaporă eterul de petrol iar clorura nereacționată și glicolul se separă prin distilare la vid.

Alchil-monoeterglicolii au fost transformați în clorurile corespunzătoare prin metoda Vogel [11], cu clorură de tionil și piridină.

2. Prepararea sărurilor cuaternare de amoniu și piridiniu

Clorurile de amoniu cuaternare și piridiniu s-au preparat prin încălzirea în tub de sticlă închis a clor derivaților cu un exces de 15% trimetil-amină sau piridină, la 130°C, timp de 20—24 ore. La terminarea reacției sărurile cuaternare se spală de mai multe ori cu eter de petrol prin decantare și filtrare pentru îndepărtarea clorderivaților nereacționați.

Purificarea acestor săruri s-a realizat prin recristalizare din acetonă anhidră sau din amestecuri de acetonă și eter de petrol și prin extracție cu eter de petrol. Sărurile cuaternare obținute sînt solide albe, cristaline, puternic higroscopice.

Universitatea din București
Facultatea de chimie
Laboratorul de chimie coloidală

Primit 8 — VII — 1970

BIBLIOGRAFIE

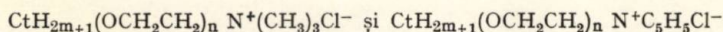
1. Reich Irving, J. Phys. Chem. **60**, 257 (1956).
2. Ooshika Y., J. Colloid Sci. **9**, 254 (1954).
3. Poland C.D. și Scheraga A. H., J. Colloid and Interface Sci. **21**, 273 (1966).
4. Mândru I., Rev. Roumaine Chim. **15**, 775 (1970).
5. Shinoda K., Nakagava T., Tamamushi B. și Isemura T., Colloidal Surfactants, Academic Press, New York and London, 1963.
6. Mândru I., Rev. Chimie, **25**, 265 (1970).
7. Klevens H.B., J. Am. Oil Chemists' Soc. **30**, 74 (1953).
8. Klevens H.B., J. Phys. and Colloid Chem., **52**, 130 (1948).
9. Shinoda K., Bull. Chem. Soc. Japan, **26**, 101 (1953).
10. Albert Fr. și Greff Cr., Analiza chimică organică, Editura Tehnică, București, 1962, p. 101.
11. Vogel A., J. Chem. Soc. **1943**, 636.

КАТИОНПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА ТИПА ГОЛОГЕНИДОВ АЛКИЛЭФИР-ТРИМЕТИЛАММОНИЯ И АЛКИЛЭФИР-ПИРИДИНА

IV. Синтез и физические свойства хлоридов *n*-октил-, *n*-децил- и *n*-гексадецилтриметиламмония и пиридина

Краткое содержание

В работе был проведен синтез куатернарных хлоридов алкилполиоксиэтилен-триметиламмония и алкилполиоксиэтилен-пиридина, имевшие в качестве радикала *N*-октил-, *N*-децил- и *N*-гексадецил, типа



где

$$n = 0,1 \text{ и } 2.$$

Были описаны физические свойства и приведены аналитические данные. Эти аммонийные и пиридиновые соли представляют собой белые, кристаллические твердые вещества. Они очень гигроскопические. Их точки плавления снижаются с увеличением числа окси-

тиленовых групп в обоих случаях. Точки плавления у аммонийных солей выше чем у соответствующих пиридиновых солей. Эти соли легко растворимы в воде и образуют при этом мицеллы ассоциации и являются поверхностно-активными веществами, уменьшающими поверхностное натяжение до 43 дин/см.

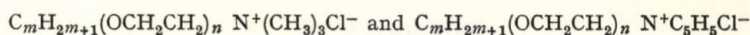
Присутствие оксиэтиленовых групп вызывают некоторые изменения в условиях образования мицелл.

SURFACE ACTIVE CATIONIC SUBSTANCES OF THE TYPE
ALKYL-ETHER-TRIMETHYLAMMONIUM AND ALKYL-ETHER-
PYRIDINIUM HALIDES

1V. *Synthesis and physical properties of n-octyl, n-decyl and n-hexadecyl-polyoxyethylene-trimethylammonium and pyridinium chlorides*

Abstract

The alkyl-polyoxyethylene-trimethylammonium and pyridinium chlorides having as alkyl chain n-octyl, n-decyl and n-hexadecyl have been synthesised, their chemical structure being:



were

$$n = 0, 1 \text{ and } 2.$$

The analytical figures and physical properties has been reported. These ammonium and pyridinium salts are white crystalline solids, very hygroscopic. The melting points decrease with increasing the number of oxyethylene groups, for both series, and melting points of ammonium salts are higher than pyridinium salts. These substances are water soluble forming micelles, and also are surface active, lowering the surface tension of aqueous solution up to 43 dyn/cm. The presence of oxyethylene groups bring some modification in the ability of micelles formation.

DETERMINAREA CINETICĂ A VANADIULUI CU ACID ANTRANILIC

GR. POPA și D. COSTACHE

Vanadiul se determină prin metoda cinetică cu ajutorul reacției dintre acidul antranilic și bromatul de potasiu, reacție în care vanadiul are un rol catalitic.

Se studiază influența cantităților de reactivi, a pH-ului, a lungimii de undă, a temperaturii.

Prin această metodă se poate determina vanadiul în intervalul de concentrație $3,80 \cdot 10^{-9}$ — $22,80 \cdot 10^{-8}$ gV/cc.

Concentrația unei substanțe se determină fie direct, fie indirect, prin intermediul unei proprietăți ce se măsoară și care se află față de concentrația sa într-o dependență oarecare.

Proprietatea la care ne referim este în cazul metodei cinetice, viteza de reacție.

Un factor important în cinetica reacțiilor chimice îl joacă unele substanțe a căror prezență, chiar în mici concentrații, accelerează considerabil reacția. Aceste substanțe se numesc catalizatori. Ele nu se consumă în mod apreciabil în cursul reacției.

Cataliza fiind în general specifică, nu se poate vorbi de catalizatori ca de o clasă de substanțe, deoarece un catalizator foarte bun al unei reacții poate să fie complet inactiv în altele. Din punct de vedere cinetic, concentrația catalizatorului fiind constantă în timpul reacției, nu se manifestă în ordinul de reacție, fiind cuprinsă în constanta de viteză.

Vanadiul a fost determinat folosind reacțiile de oxidare a unor compuși organici cu sărurile metalelor alcaline ale acizilor cloric, bromic, iodic. Acest tip de reacție este cunoscut în literatură sub numele de „reacție Landolt” [1—27].

În lucrarea de față se studiază sistemul acid antranilic — bromat de potasiu — vanadiu, în mediul de acid acetic în vederea determinării vanadiului.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Reactivi: Acidul antranilic a fost dizolvat în alcool etilic 50% obținându-se o soluție de 1,53%.

Bromatul de potasiu a avut concentrația 2,143%.

Acidul acetic, preparat din acid acetic glacial.

Soluția de vanadiu obținută din vanadat de amoniu a avut concentrația $1,904 \cdot 10^{-6}$ g V/cc.

La pregătirea tuturor soluțiilor, precum și la aducerea la semn în baloane cotate, s-a folosit apă bidistilată.

Aparatura: S-a lucrat la spectrofotometrele Pulfrich Zeiss Jena orizontal, iar lungimea de undă la care s-a instituit metoda a fost de $\lambda = 533$ nm.

MODUL DE LUCRU

Soluția de fotometrat a fost obținută prin amestecarea în baloane de 25 cc în ordinea și cantitățile următoare: 2 cc acid antranilic soluție proaspătă, 5cc acid acetic, 5cc bromat de potasiu, cantități variabile de vanadiu.

După aducerea la semn cu apă bidistilată, se pornește cronometrul, se agită bine conținutul balonului, aproximativ un minut, după care acesta este trecut în cuva spectrofotometrului pentru a se citi densitatea optică din minut în minut.

În cuva pentru proba martor se poate adăuga fie apă, fie amestecul de fotometrat fără vanadiu, când se obțin bineînțeles alte valori ale densității optice, dar proporționale între ele.

Condițiile optime ale desfășurării reacției au fost alese în urma studiului influenței pH-ului și concentrației bromatului de potasiu ale căror rezultate sînt redată în figurile 1 și 2.

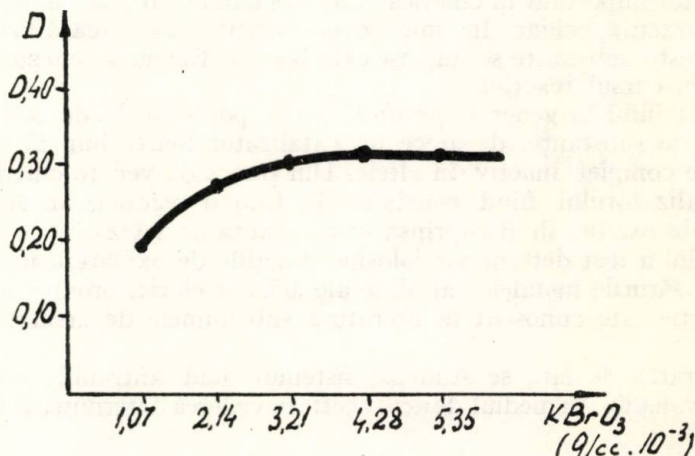


Fig. 1. Influența cantității de bromat de potasiu asupra vitezei de reacție.

Măsurătorile au fost făcute la minutul 8 în proba cu $7,60 \cdot 10^{-8}$ g V/cc

Din aceste figuri rezultă că viteza de reacție este maximă în domeniul de pH cuprins între 2,5 și 3,5.

Viteza de reacție crește odată cu creșterea concentrației bromatului de potasiu pînă la concentrația acestuia de $3,21 \cdot 10^{-3}$ g/cc după care intră într-un regim de stabilitate.

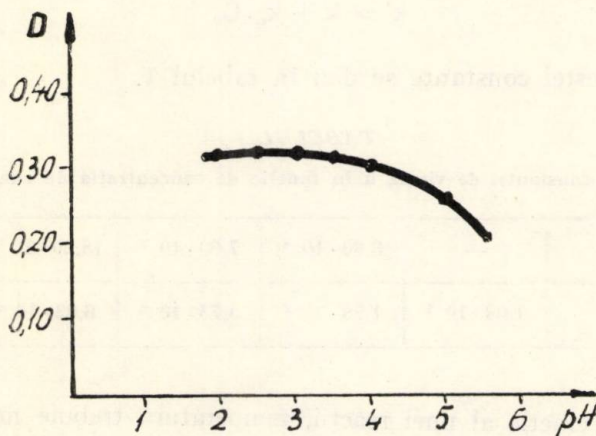


Fig. 2 — Influența pH-lui asupra vitezei de reacție.

Concentrațiile substanțelor în cuvă sînt următoarele :

Acid antranilic = $1,44 \cdot 10^{-3}$ g/cc

Bromat de potasiu = $4,80 \cdot 10^{-3}$ g/cc

Vanadiu = $3,80 \cdot 10^{-8}$ g/cc

DISCUȚII ȘI REZULTATE

Studiul reacției dintre acidul antranilic și bromatul de potasiu, au dus la concluzia că viteza de reacție nu se schimbă cu timpul, adică :

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k'$$

care se mai poate scrie și sub forma

$$\frac{dx}{dt} = k'(a-x)^0$$

ceea ce indică o reacție de ordinul zero.

În cazul de față, expresia vitezei de reacție apare astfel :

$$-\frac{dC_a \cdot \text{antranilic}}{dt} = k' \cdot C_a \cdot \text{antranilic} = k \cdot C_a \cdot \text{antranilic} + k_c \cdot C_v \cdot C_a \cdot \text{antranilic}$$

Aici s-a notat prin k constanta de viteză a reacției necatalizate, k_c fiind așa numita constantă catalitică, iar prin C_v , concentrația vanadiului. Constanta aparentă de viteză k' va fi prin urmare

$$k' = k + k_c \cdot C_v$$

Valorile acestei constante se dau în tabelul 1.

TABELUL 1

Valorile constantei de viteză k în funcție de concentrația de vanadiu.

Conc. V g/cc	—	$3,80 \cdot 10^{-8}$	$7,60 \cdot 10^{-8}$	$15,20 \cdot 10^{-8}$	$22,80 \cdot 10^{-8}$
$k(\text{mol} \cdot \text{min}^{-1})$	$1,08 \cdot 10^{-2}$	$1,98 \cdot 10^{-2}$	$3,73 \cdot 10^{-2}$	$6,92 \cdot 10^{-2}$	$10,12 \cdot 10^{-2}$

În studiul cinetic al unei reacții, temperatura trebuie menținută la o valoare constantă în tot cursul reacției, adică se determină viteza de reacție izotermic. Viteza majorității reacțiilor variază în mare măsură cu temperatura, de aceea trebuie să se acorde o deosebită atenție termostatării.

Termostatarea probelor în cazul de față s-a făcut prin adaptarea unui dispozitiv metalic spectrofotometrului. Prin acest dispozitiv în care se aflau cuvele cu substanța de fotometrat, circula apa la o anumită temperatură.

S-a păstrat în timpul determinărilor temperatura de 20°C .

Influența temperaturii asupra vitezei de reacție a fost făcută în intervalul de $10^\circ - 30^\circ\text{C}$.

Rezultatele se văd în tabelul 2.

TABELUL 2

Influența temperaturii asupra constantei de viteză

T°	283	288	293	298	303
$k(\text{mol} \cdot \text{min}^{-1})$	$0,52 \cdot 10^{-2}$	$0,81 \cdot 10^{-2}$	$1,08 \cdot 10^{-2}$	$1,75 \cdot 10^{-2}$	$2,44 \cdot 10^{-2}$

Menționăm că măsurătorile au fost făcute pe probe necatalizate.

Datele experimentale ale acestui studiu (reprezentarea valorilor concentrației în funcție de timp) sînt redată în figura 3.

De menționat că concentrația a fost măsurată spectrofotometric, iar pe baza relației Lambert-Beer se poate scrie în locul concentrației valoarea densității optice corespunzătoare.

Am ales pentru determinarea cinetică a vanadiului varianta „timpului fixat” care constă în faptul că reacția se conduce într-un interval de timp strict determinat și la sfârșitul acestui interval de timp se determină concentrația uneia din substanțele reactante în soluție.

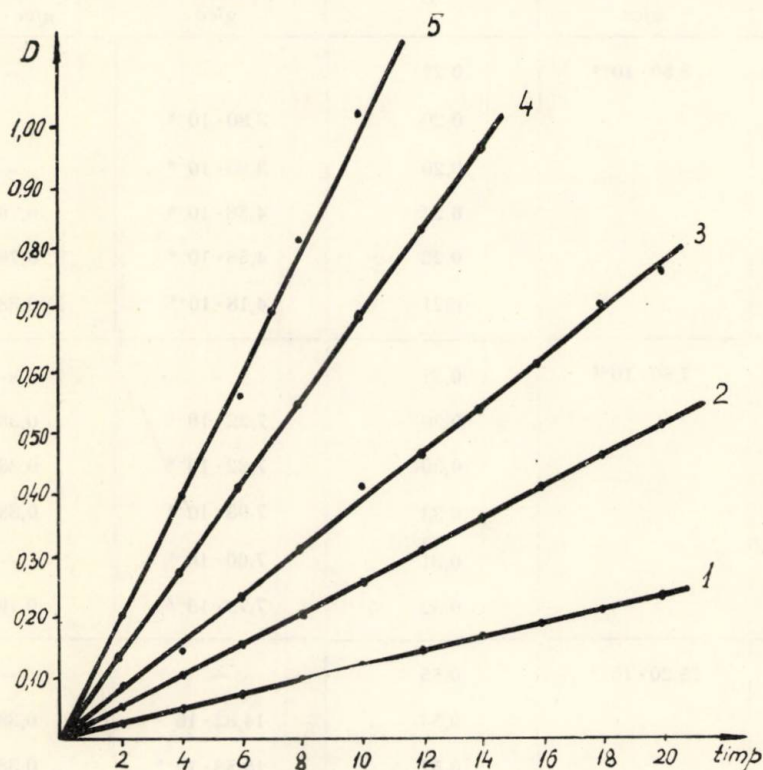


Fig. 3 — Variația densității optice în funcție de timp.
1: — ; 2: $3,80 \cdot 10^{-8}$ gr. V/cc; 3: $7,60 \cdot 10^{-8}$ gr V/cc 4: $15,20 \cdot 10^{-8}$ g
V/cc° 5: $22,80 \cdot 10^{-8}$ g V/cc.

Graficul de etalonare este cel din figura 4, dat pentru patru valori ale timpului (citirile densității optice la minutele 4, 6, 8, 10).

În cazul unei probe necunoscute, se execută aceleași operațiuni ca la întocmirea graficului de etalonare.

O determinare durează aproximativ 15 minute.

S-a studiat mai departe influența altor ioni asupra vitezei de reacție. S-a ajuns la concluzia că deranjează ionii de Os^{8+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Pd^{2+} dacă concentrația lor față de concentrația vanadiului întrece raportul 1000 : 1.

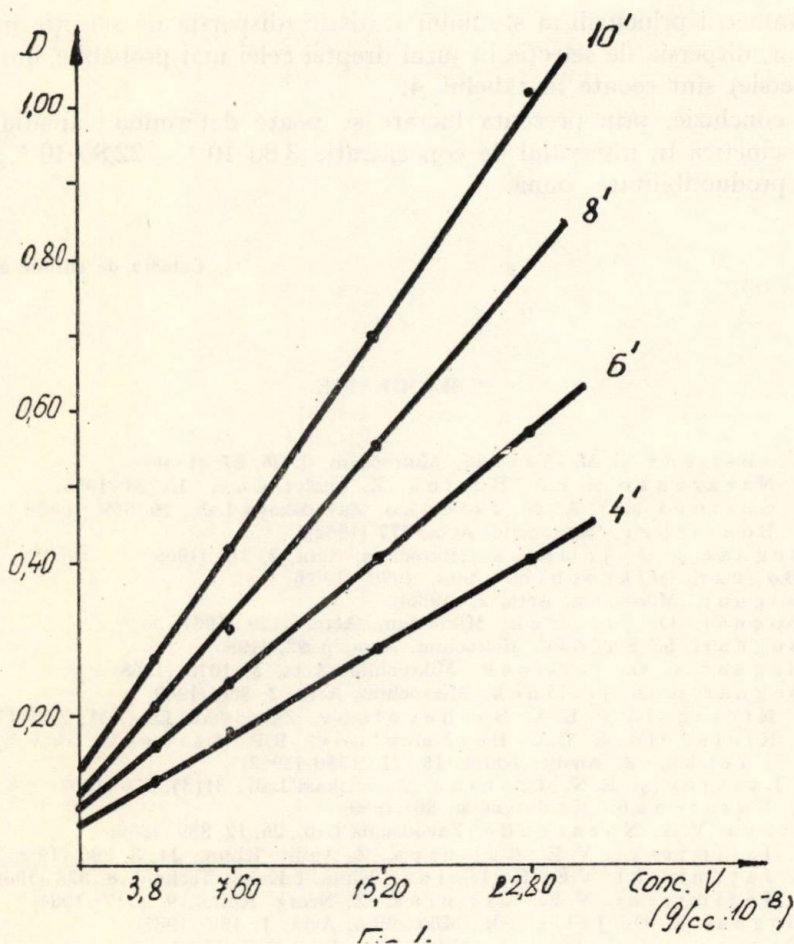
Pentru studiul reproductibilității și preciziei metodei, s-au efectuat câte 20 determinări la fiecare concentrație de vanadiu (tabelul 3).

De menționat că pentru a nu mări inutil volumul lucrării am luat doar câte 5 valori pentru fiecare concentrație de vanadiu.

TABELUL 3

Reproductibilitatea metodei (minutul 8)

Nr. det.	V luat în anal. g/cc	D	V găsit în anal. g/cc	Diferența g/cc · 10 ⁻⁸
	3,80 · 10 ⁻⁸	0,21	—	—
1		0,20	3,80 · 10 ⁻⁸	—
2		0,20	3,80 · 10 ⁻⁸	—
3		0,22	4,56 · 10 ⁻⁸	0,76
4		0,22	4,56 · 10 ⁻⁸	0,76
5		0,21	4,18 · 10 ⁻⁸	0,38
	7,60 · 10 ⁻⁸	0,31	—	—
1		0,30	7,22 · 10 ⁻⁸	0,38
2		0,30	7,22 · 10 ⁻⁸	0,38
3		0,33	7,98 · 10 ⁻⁸	0,38
4		0,31	7,60 · 10 ⁻⁸	—
5		0,32	7,79 · 10 ⁻⁸	0,19
	15,20 · 10 ⁻⁸	0,55	—	—
1		0,54	14,82 · 10 ⁻⁸	0,38
2		0,57	15,58 · 10 ⁻⁸	0,38
3		0,56	15,39 · 10 ⁻⁸	0,19
4		0,54	14,82 · 10 ⁻⁸	0,38
5		0,55	15,20 · 10 ⁻⁸	—
	22,80 · 10 ⁻⁸	0,82	—	—
1		0,82	23,56 · 10 ⁻⁸	0,76
2		0,84	24,32 · 10 ⁻⁸	1,52
3		0,82	23,56 · 10 ⁻⁸	0,76
4		0,80	22,29 · 10 ⁻⁸	0,19
5		0,81	23,18 · 10 ⁻⁸	0,38



TABELUL 4

Prelucrarea statistică a rezultatelor

Conc. V g/cc · 10 ⁻³	$\bar{D}_{exp.}$	$\bar{D}_{calc.}$	$S^2_{pct.}$ 10 ⁻⁴	A_o	A_1	S^2_{dr} 10 ⁻⁴	2 ts
3,80	0,21	0,18	3,00				
7,60	0,31	0,29	0,65				
15,20	0,55	0,53	1,08				
22,80	0,81	0,80	1,08				
				0,063	0,031	8,77	0,127

Parametrii principali ai studiului statistic (dispersia de selecție în jurul punctelor, dispersia de selecție în jurul dreptei celei mai probabile, intervalul de dispersie) sînt redade în tabelul 4.

În concluzie, prin prezenta lucrare se poate determina vanadiul prin metoda cinetică în intervalul de concentrație $3,80 \cdot 10^{-8}$ — $22,80 \cdot 10^{-8}$ g V/cc cu o reproductibilitate bună.

Catedra de chimie analitică

3 — IX — 1970

BIBLIOGRAFIE

1. L. Szebelledy și M. Asztai, *Mikrochem.*, J. 26, 87, (1939)
2. V. A. Nazarenko și E. A. Buriuk, *Z. analyt. Chem.*, 16, 28 (1955)
3. M. B. Sustova și V. A. Nazarenko, *Zavodskaya Lab.*, 26, 339 (1960)
4. P. R. Bontschev, *Mikrochim. Acta*, 577 (1962)
5. J. Bogнар și O. Jellinek, *Mikrochim. Acta*, 2, 312 (1969)
6. J. Bogнар, *Mikrochim. Acta*, 1070 (1968)
7. J. Bogнар, *Mikrochim. Acta*, 2, (1966)
8. J. Bogнар, O. Jellinek, *Mikrochim. Acta*, 1129 (1964)
9. J. Bogнар, S. Sarosi, *Mikrochim. Acta*, p 92, (1965)
10. J. Bogнар și O. Jellinek, *Mikrochim. Acta*, 5, 1013 (1968)
11. J. Bogнар și O. Jellinek, *Mikrochim. Acta*, 2, 366 (1969)
12. S. U. Kreingold și E. A. Bozhevolnov, *Zavodskaya Lab.*, 31, 7, 784 (1965)
13. S. U. Kreingold și E. A. Bozhevolnov, R. P. Lstovski, V. V. Sidorenko, *Z. Analit. Khim.*, 18, 11, 1356 (1963)
14. A. I. Lazarev și E. N. Tronina, *Zavodskaya Lab.*, 31(3), 270 (1965)
15. V. A. Nazarenko, *Metalurgia*, 86 (1959)
16. Sustova, V. A. Nazarenko, *Zavodskaya Lab.*, 26, 12, 339 (1960)
17. K. B. Iațimirski, V. E. Kalinina, *Z. Analit. Khim.*, 24, 3, 390 (1969)
18. K. B. Iațimirski, V. E. Kalinina, *Khim. i Khim. Technol.*, 8, 378 (1965)
19. K. B. Iațimirski, V. E. Kalinina, *Z. Neorg. Khim.*, 9, 1117 (1964)
20. J. Bogнар și O. Jellinek, *Mikrochim. Acta*, 1, 193 (1967)
21. J. Bogнар și O. Jellinek, *Mikrochim. Acta*, 317 (1964)
22. J. Bogнар, O. Jellinek, S. Sarosi, *Mikrochim. Acta*, 708 (1965)
23. J. Bogнар, S. Sarosi, *Mikrochim. Acta*, 801 (1963)
24. J. Bogнар, S. Sarosi, *Mikrochim. Acta*, 5, 813 (1967)
25. L. Szebelledy și M. Asztadi, *Mikrochim. J.*, 25, 258 (1938)
26. L. Szebelledy, M. Asztai, *Mikrochim. J.*, 26, 75, 75, (1939)
27. Gr. Popa, D. Costache, L. Weiss-Feiedman, *Rev. de Chimie* (sub tipar).

КИНЕТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ С АНТРАНИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Краткое содержание

В данной работе предлагается новый кинетический метод определения ванадия.

Этот метод позволяет определить $V(v)$ между, $3,80 \cdot 10^{-8}$ — $22,80 \cdot 10^{-8}$ г V/мл по каталитической реакции окисления калия бромата в среде уксусной кислоты и антралиновой кислоты.

DÉTERMINATION CINÉTIQUE DU VANADIU

Résumé

Dans le présent ouvrage on étudie la détermination des traces de vanadium qui catalysent la réaction d'oxydation du acid antranilic par Kalium bromat. On a mesuré la variation avec le temps de la densité optique $\lambda = 533$ nm et on a construit le graphique d'étalonnage. On a calculé les constantes de vitesse des réactions avec différents quantités de catalyseur. On a procédé à des détermination en présence d'autres ions, La méthode peut être appliquée à l'intervalle de concentration de $3,80 \cdot 10^{-8} - 22,80 \cdot 10^{-8}$ g V/cc.

Redactor: ȘTEFANIA BARBU
Tehnoredactor: GHEORGHE TIȚĂ

ANALELE UNIVERSITĂȚII BUCUREȘTI
C H I M I E

Anul XIX — nr. 2 — 1970

